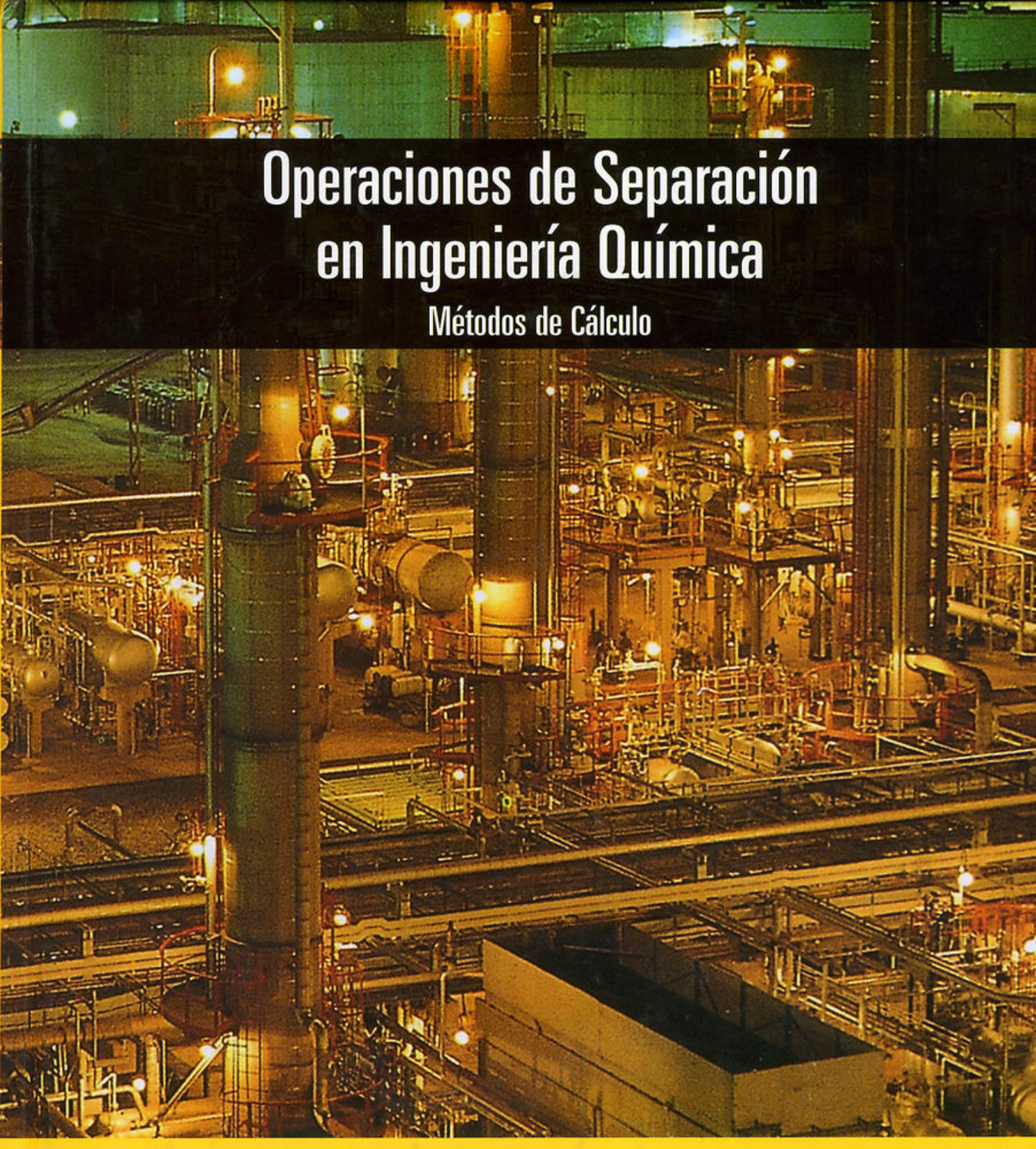


Operaciones de Separación en Ingeniería Química

Métodos de Cálculo

Pedro J. Martínez de la Cuesta
Eloísa Rus Martínez

PEARSON
Prentice Hall

Operaciones de Separación en Ingeniería Química

Métodos de Cálculo

Operaciones de Separación en Ingeniería Química

Métodos de Cálculo

PEDRO J. MARTÍNEZ DE LA CUESTA
ELOÍSA RUS MARTÍNEZ

Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ciencias
Universidad de Málaga

PEARSON
Prentice Hall

Madrid • México • Santafé de Bogotá • Buenos Aires • Caracas • Lima • Montevideo • San Juan
San José • Santiago • São Paulo • White Plains

Datos de catalogación bibliográfica

OPERACIONES DE SEPARACIÓN EN INGENIERÍA QUÍMICA. MÉTODOS DE CÁLCULO
MARTÍNEZ DE LA CUESTA, P. J.; RUS MARTÍNEZ, E.

PEARSON EDUCACIÓN, S.A., Madrid, 2004

ISBN: 84-205-4250-4
Materia: Industria Química, 66

Formato 195 × 250 Páginas: 1040

Todos los derechos reservados
Queda prohibida, salvo excepción prevista en la Ley, cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública y transformación de esta obra sin contar con autorización de los titulares de propiedad intelectual. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (*arts.* 270 *y sgts. Código Penal*).

DERECHOS RESERVADOS
© 2004 por PEARSON EDUCACIÓN, S.A.
Ribera del Loira, 28
28042 MADRID

OPERACIONES DE SEPARACIÓN EN INGENIERÍA QUÍMICA. MÉTODOS DE CÁLCULO
MARTÍNEZ DE LA CUESTA, P. J.; RUS MARTÍNEZ, E.

ISBN: 84-205-4250-4
Depósito legal: M. 17.071-2004

PEARSON PRENTICE HALL es un sello editorial autorizado de PEARSON EDUCACIÓN, S.A.

Equipo editorial:
Editora: Isabel Capella
Técnico editorial: Marta Caicoya
Equipo de producción:
Dirección: José Antonio Clares
Técnico: Diego Marín
Diseño de cubierta: Equipo de diseño de PEARSON EDUCACIÓN, S.A.
La fotografía de portada ha sido cedida por CEPSA. Refinería La Rábida. Palos de la Frontera, Huelva
Composición: COPIBOOK, S.L.
Impreso por FARESO, S. A.

IMPRESO EN ESPAÑA - PRINTED IN SPAIN

Este libro ha sido impreso con papel y tintas ecológicos

A nuestros alumnos

Índice

PREFACIO xxiii

Capítulo 1. GENERALIDADES 1

1.1. Introducción 2
1.1.1. Definición de Ingeniería Química 2
1.1.2. Operación Básica. Operación continua, discontinua y semicontinua ... 2
1.1.2.1. Operaciones continuas, estacionarias, permanentes o uniformes 3
1.1.2.2. Operaciones discontinuas, intermitentes o por cargas 3
1.1.2.3. Operación semicontinua 3
1.1.2.4. Ventajas de las operaciones continuas 4
1.1.2.5. Desventajas de las operaciones continuas 4
1.1.3. Transferencia de materia. Mecanismos 4
1.1.4. Requisitos para la transferencia de materia entre fases 5
1.1.5. Contacto entre fases no miscibles 5
1.1.6. Fundamentos de las operaciones 7
1.2. Clasificación de las operaciones de separación 8
1.2.1. Contacto directo de dos fases inmiscibles 9
1.2.1.1. Superficie interfacial gas-líquido 9
1.2.1.2. Superficie interfacial líquido-líquido 9
1.2.1.3. Superficie interfacial líquido-sólido 9
1.2.1.4. Superficie interfacial gas-sólido 9
1.2.1.5. Resumen 9

1.2.2. Fases separadas por una membrana 10
1.2.2.1. Gas-gas 10
1.2.2.2. Gas-líquido 10
1.2.2.3. Líquido-líquido 10
1.2.3. Uso de fenómenos interfaciales 10
1.2.4. Teniendo en cuenta el agente de separación 10
1.2.4.1. Calor o enfriamiento 10
1.2.4.2. Reducción de la presión, gradiente de presión (gradiente de presión más membrana) 11
1.2.4.3. Gas no condensable o vapor condensable 11
1.2.4.4. Líquido no volátil, o líquido inmiscible, o disolvente 11
1.2.4.5. Sólido adsorbente, resina sólida, o molécula clatrante 11
1.2.4.6. Solución salina más concentrada más membrana 11
1.2.4.7. Burbujas de aire más tensioactivos 11
1.2.4.8. Capilaridad más papel o fase gel, o gel sólido 11
1.2.4.9. Membrana 11
1.2.4.10. Campo magnético, eléctrico, o energía eléctrica 12
1.2.4.11. Fuerza centrífuga 12
1.2.5. Teniendo en cuenta el proceso de recuperación 12
1.2.5.1. Procesos de recuperación a partir de gases 12
1.2.5.2. Procesos de recuperación a partir de líquidos 12
1.2.5.3. Procesos de recuperación a partir de sólidos 13
1.3. Operaciones de separación. Definiciones 13

Capítulo 2. EQUILIBRIO ENTRE FASES 17
2.1. Introducción 18
2.2. Condiciones termodinámicas para el equilibrio entre fases 18
2.3. Diagramas de equilibrio 18
2.3.1. Mezclas binarias 19
2.3.1.1. Sistemas vapor-líquido 19
2.3.1.2. Sistemas gas-líquido 22
2.3.1.3. Sistemas líquido-sólido 23
2.3.2. Diagramas de solubilidad 27
2.3.3. Diagramas de adsorción 28
2.3.4. Sistemas gas-sólido 29
2.3.5. Mezclas ternarias 30
2.3.5.1. Sistemas líquido-líquido 30

Capítulo 3. DATOS ENTÁLPICOS 35
3.1. Entalpías molares de los compuestos puros 36
3.2. Entalpía molar de una mezcla 37
3.3. Entalpía molar parcial de una mezcla 37
3.3.1. Entalpía molar de una mezcla gaseosa 38
3.3.2. Entalpía molar de una mezcla líquida 38
3.3.3. Entalpía molar de una mezcla adsorbida 39
3.3.3.1. Mezcla adsorbida procedente de una fase gaseosa 39
3.3.3.2. Mezcla adsorbida procedente de una mezcla líquida 40

3.4. Diagramas entálpicos de mezclas binarias 40
3.4.1. Sistemas líquido-vapor: *H-y*, *h-x* 40
3.4.2. Sistemas líquido-sólido 41
3.4.3. Disoluciones de un solo componente 42

Capítulo 4. ECUACIONES DE CONSERVACIÓN, CAMBIO O CONTINUIDAD DE LAS PROPIEDADES EXTENSIVAS 45
4.1. Introducción 46
4.2. Ecuación general de conservación de cualquier propiedad extensiva 46
4.2.1. Ecuación de conservación de materia 48
4.2.2. Ecuación de conservación de cantidad de movimiento 56
4.2.3. Ecuación de conservación de energía 58
4.3. Recordatorio del capítulo de densidades de flujo en fenómenos de transporte . 61
4.3.1. Definiciones según la teoría cinética de los gases 61
4.3.2. Ecuaciones representativas de los flujos de materia. Ecuaciones derivadas 63
4.4. Recordatorio sobre el teorema del transporte 64
4.5. Ecuación general de conservación, cambio o continuidad de cualquier propiedad extensiva desde un punto de vista microscópico 66
4.5.1. Ecuación general de conservación de materia. Ecuaciones derivadas .. 67
4.5.2. Ecuación de conservación de cantidad de movimiento. Ecuaciones derivadas 69
4.6. Transferencia de materia por difusión 79
4.6.1. Planteamiento del problema 79
4.6.2. Régimen estacionario. Difusión simple 80
4.6.2.1. Difusión unidimensional de un gas puro 80
4.6.2.2. Difusión unidimensional en mezclas binarias gaseosas 83
4.6.3. Régimen estacionario. Difusión con generación 96
4.6.3.1. Difusión unidimensional con velocidad másica despreciable, temperatura y propiedades físicas constantes 96
4.6.4. Régimen no estacionario. Difusión simple 99
4.6.4.1. Difusión unidimensional de un solo componente con velocidad másica despreciable, presión, temperatura y propiedades físicas constantes 99
4.6.4.2. Difusión unidimensional en mezclas binarias gaseosas. Presión, temperatura y propiedades físicas constantes 106
4.6.5. Régimen no estacionario. Difusión con generación 110
4.6.5.1. Difusión unidimensional de un solo componente con velocidad másica despreciable, presión, temperatura y propiedades físicas prácticamente constantes 110

Capítulo 5. EVAPORACIÓN 119
5.1. Introducción 120
5.2. Balances de materia y entálpicos 121
5.3. Recuperación de energía de los vapores 121
5.4. Transmisión de calor 122
5.5. Datos entálpicos 122
5.6. Características de evaporadores. Tipos de evaporadores 123

5.7. Método de cálculo 131
5.8. Sistemas de múltiple efecto 136
5.8.1. Análisis simplificado del sistema de múltiple efecto 136
5.8.1.1. Área de cada efecto 139
5.8.1.2. Número óptimo de efectos 140
5.8.2. Análisis real del sistema de múltiple efecto 141
5.9. Compresión del vapor 154
5.9.1. Compresión mecánica del vapor 155
5.9.2. Compresión térmica del vapor 156
5.10. Evaporadores con fluido de calefacción secundario 157

Capítulo 6. TRANSFERENCIA DE MATERIA ENTRE FASES. CONTACTO CONTINUO 159
6.1. Introducción 160
6.2. Transferencia de materia entre fases. Coeficientes individuales y globales 161
6.3. Ecuaciones de diseño 175

Capítulo 7. ABSORCIÓN 177
7.1. Introducción 178
7.2. Ecuaciones de diseño para columnas de relleno 179
7.2.1. Resistencia en la fase gaseosa controlante 183
7.2.2. Resistencia en la fase líquida controlante 183
7.2.3. Ambas resistencias son significativas 184
7.3. Ecuaciones de diseño para el caso particular de mezclas diluidas 185
7.3.1. Relaciones entre las alturas de las unidades de transferencia 187
7.3.2. Resistencia en la fase gaseosa controlante 188
7.3.3. Resistencia en la fase líquida controlante 188
7.3.4. Ambas resistencias son significativas 189
7.4. Métodos de resolución 189
7.4.1. Integración gráfica 189
7.4.2. Integración numérica 190
7.5. Método de Colburn 191
7.6. Ecuaciones de diseño para mezclas concentradas en función del número de unidades de transferencia y de la altura de la unidad de transferencia 193
7.7. Condiciones límites de operación 195
7.8. Efectos caloríficos 199
7.9. Ejemplos 201

Capítulo 8. DESTILACIÓN 237
8.1. Introducción 238
8.2. Método gráfico simplificado 239
8.2.1. Coeficientes de transferencia de materia 242
8.2.2. Relación entre coeficientes de transferencia de materia 243
8.2.3. Ecuaciones de diseño 246
8.2.4. Relación entre alturas de la unidad de transferencia 250
8.2.5. Sustitución de la caldera por una corriente de vapor directo *C* 253
8.2.6. Columna de destilación con dos alimentos 255

8.3. Método gráfico riguroso 257
8.3.1. Determinación del número de unidades de transferencia 261
8.3.1.1. Inyección directa de vapor 263
8.3.1.2. Columnas complejas 263
8.4. Condiciones límites de operación 266
8.4.1. Razón de reflujo mínima 266
8.4.1.1. Método gráfico simplificado 266
8.4.1.2. Método analítico 267
8.4.1.3. Método gráfico riguroso 268
8.4.2. Razón de reflujo infinita 269
8.4.2.1. Método gráfico simplificado 269
8.4.2.2. Método analítico 270
8.4.2.3. Método gráfico riguroso 271
8.4.3. Razón de reflujo óptima 272

Capítulo 9. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE MEZCLAS BINARIAS 287
9.1. Extracción simple 288
9.2. Caso de insolubilidad total del componente *B*, inerte y el componente *S*, disolvente 288
9.2.1. Balance de materia del componente *C* 289
9.3. Caso en el que solo se transfiere el componente de la fase refinado a la fase extracto 290
9.3.1. Balance de materia 290
9.3.2. Ecuaciones de diseño 290
9.3.3. Método de Wiegand 293
9.3.4. Método de Colburn 294
9.4. Otros métodos de cálculo gráfico 295
9.4.1. Utilizando un diagrama triangular rectangular y un diagrama de distribución normal 295
9.4.2. Utilizando un diagrama de disolvente sobre base libre de disolvente y otro de distribución sobre base libre de disolvente 297
9.5. Extracción con reflujo 298
9.6. Método de cálculo gráfico 300
9.6.1. Utilizando un diagrama triangular rectangular y un diagrama de distribución normal 300
9.6.2. Utilizando un diagrama de disolvente, y otro de distribución sobre base libre de disolvente 305
9.7. Ejemplos 306

Capítulo 10. ADSORCIÓN-DESADSORCIÓN 317
10.1. Introducción 318
10.2. Transferencia de materia entre fases fluida y sólida. Coeficientes de transporte 319
10.3. Ecuaciones a utilizar 320
10.3.1. Ecuaciones de balance de materia 320
10.3.2. Ecuaciones de transferencia 321
10.3.3. Ecuaciones de diseño 322
10.4. Grandes adsorbedores (*hypersorbers*) 323

Capítulo 11. CASCADA DE ETAPAS DE EQUILIBRIO. VARIABLES DE DISEÑO 329
11.1. Introducción 330
11.2. Elementos individuales 332
11.2.1. Etapa de equilibrio 332
11.2.2. Sector de *N* etapas de equilibrio en serie 333
11.2.3. Etapa de equilibrio de alimentación 336
11.2.4. Etapa de equilibrio de extracción de producto 337
11.2.5. Condensador y caldera parciales 339
11.2.6. Condensador y caldera totales 340
11.2.7. Concentrador 341
11.3. Cascadas de etapas de equilibrio integradas por *U* elementos 342
11.3.1 Cascada de etapas de equilibrio donde llevar a cabo las operaciones de extracción sin reflujo, lixiviación, absorción y adsorción 342
11.3.2. Cascada de etapas de equilibrio para la operación de rectificación con caldera y condensador parciales 343
11.3.3. Cascada de etapas de equilibrio para la operación de rectificación con caldera parcial y condensador total 345
11.3.4. Cascada de etapas para la operación de extracción con reflujo 349
11.3.5. Cascada de etapas de equilibrio complejas 350

Capítulo 12. TEMPERATURA DE BURBUJA, TEMPERATURA DE ROCÍO, DESTILACIÓN SÚBITA 351
12.1. Introducción 352
12.2. Temperatura de burbuja. Métodos de cálculo 358
12.3. Temperatura de rocío. Métodos de cálculo 360
12.4. Destilación súbita. Métodos de cálculo 363

Capítulo 13. RECTIFICACIÓN: GENERALIDADES Y ECUACIONES BÁSICAS 371
13.1. Introducción 372
13.2. Columna de rectificación de pisos 372
13.3. Consideraciones generales 373
13.3.1. Componentes claves. Separación y calidad 373
13.3.2. Presiones y temperaturas 374
13.3.3. Razón de reflujo y número de pisos. Límites de funcionamiento ... 375
13.3.4. Pisos 376
13.3.5. Columna 377
13.3.6. Accesorios e instrumentación 377
13.4. Ecuaciones básicas 377
13.4.1. Relación general de equilibrio 378
13.4.2. Columna global con caldera y condensador incluidos 380
13.4.2.1. Balances de materia 380
13.4.2.2. Balance entálpico 380
13.4.3. Sector de enriquecimiento con condensador incluido 381
13.4.3.1. Balances de materia 381
13.4.3.2. Balance entálpico 383
13.4.4. Sector de agotamiento con caldera incluida 385
13.4.4.1. Balances de materia 385
13.4.4.2. Balance entálpico 387

13.4.5. Sector de entrada de la corriente alimento comprendido entre los pisos a y $a + 1$ 389
13.4.5.1. Balances de materia 389
13.4.5.2. Balances entálpicos 389
13.4.6. Conexión entre los sectores de enriquecimiento y agotamiento mediante el sector de entrada de la corriente alimento 390
13.4.6.1. Balances de materia. Ecuaciones derivadas 390
13.4.6.2. Balances entálpicos. Ecuaciones derivadas 390
13.4.7. Sectores de agotamiento y de entrada de alimento 391
13.4.7.1. Balances de materia. Ecuaciones derivadas 391
13.4.7.2. Balances entálpicos. Ecuaciones derivadas 392
13.4.8. Sectores de enriquecimiento, de entrada de alimento y de agotamiento. Piso óptimo de alimentación 393
13.4.9. Razón de caudales molares individuales r_i/d_i 394
13.4.10. Existencia de una segunda corriente lateral de alimentación o extracción de producto 396
13.4.10.1. Balance de materia 396
13.4.10.2. Balance entálpico 397
13.4.11. Sector intermedio 397
13.4.11.1. Balance de materia 397
13.4.11.2. Balance entálpico 400
13.4.12. Conexión entre los sectores se enriquecimiento, intermedio y agotamiento 401

Capítulo 14. RECTIFICACIÓN MEZCLAS BINARIAS 403
14.1. Introducción 404
14.2. Método gráfico de McCabe-Thiele 404
14.2.1. Sector de enriquecimiento y condensador 404
14.2.2. Sector de agotamiento y caldera 407
14.2.3. Sector de alimentación 408
14.2.4. Determinación del número de etapas teóricas 409
14.2.5. Construcción gráfica 411
14.2.6. Nuevo significado de q 413
14.2.7. Lugar geométrico de los puntos de intersección de las rectas operativas 413
14.2.8. Sustitución de la caldera por una corriente de vapor directo C 415
14.2.9. Columna de destilación con dos alimentos 416
14.3. Método analítico de Lewis 418
14.4. Método gráfico de Ponchon y Savarit 419
14.4.1. Determinación del número de etapas o pisos teóricos 423
14.4.2. Inyección directa de vapor 425
14.4.3. Columnas complejas 427
14.5. Método riguroso gráfico de diseño en diagrama de distribución y-x 428
14.5.1. Columna convencional 428
14.5.2. Inyección directa de vapor 431
14.5.3. Columnas complejas 431
14.6. Columna convencional con sectores constituidos por tramos con relleno y tramos de pisos indistintamente 431

14.6.1. Método gráfico simplificado 432
14.6.1.1. Sector de enriquecimiento 432
14.6.1.2. Sector de agotamiento 433
14.6.1.3. Altura de la columna 433
14.6.2. Método gráfico riguroso en diagrama de distribución *y-x* 433
14.7. Columna compleja con sectores constituidos por tramos con relleno y tramos de pisos indistintamente 434
14.7.1. Método gráfico simplificado 434
14.7.1.1. Sector de enriquecimiento y de agotamiento 435
14.7.1.2. Sector intermedio 435
14.7.2. Método gráfico riguroso 436
14.8. Condiciones límites de operación 436
14.8.1. Razón de reflujo mínima 436
14.8.1.1. Método gráfico de McCabe-Thiele 436
14.8.1.2. Método analítico de Underwood 437
14.8.1.3. Método de Ponchon y Savarit 438
14.8.2. Relación de reflujo infinita 439
14.8.2.1. Método gráfico de McCabe-Thiele 439
14.8.2.2. Método analítico de Fenske 440
14.8.2.3. Método de Ponchon y Savarit 441
14.8.3. Razón de reflujo óptima 442
14.9. Método numérico de Lewis 443
14.10. Método numérico de Sorel 447
14.11. Rectificación intermitente o por cargas 454
14.11.1. Composición del destilado constante, razón de reflujo L_D/D, variable 454
14.11.2. Razón de reflujo L_D/D constante, composición del destilado variable 456
14.12. Ejemplos 456

Capítulo 15. DESTILACIÓN MULTICOMPONENTE 477
15.1. Consideraciones previas 479
15.1.1. Condición entálpica de la corriente alimento 479
15.1.2. Presión de funcionamiento 479
15.2. Tipo de condensador 480
15.3. Razón de reflujo L_D/D 480
15.4. Composición aproximada de las corrientes D y R 480
15.5. Métodos de cálculo simplificados 484
15.5.1. Método de Lewis-Matheson 485
15.5.2. Método de Thiele-Geddes 489
15.5.3. Método de Amundson y Pontinen 495
15.6. Métodos de convergencia 500
15.6.1. Método θ 500
15.6.2. Aplicación del método θ de convergencia al de cálculo de Thiele-Geddes 501
15.6.3. Aplicación del método de convergencia θ al de cálculo de Lewis-Matheson 507
15.6.4. Método de Bonner de concordancia en el centro 508

15.6.5. Método de relajación 510
15.6.6. Método de Newton-Raphson 512
15.7. Métodos de cálculo rigurosos 514
15.7.1. Método de Lewis-Matheson combinado con los balances de entalpía .. 514
15.7.2. Método de Thiele-Geddes combinados con los balances de entalpía .. 521
15.7.2.1. Métodos de atenuación de los cambios de variación de estado de los sucesivos tanteos para forzar la convergencia del método de Thiele-Geddes combinado con los balances de entalpía 529
15.7.2.2. Columna no adiabática. Método Q de cálculo 529
15.7.3. Método de Amundson y Pontinen combinado con los balances de entalpía 532
15.7.4. Método de relajación combinado con los balances de entalpía 534
15.7.5. Método de Newton-Raphson combinado con los balances de entalpía 535
15.8. Consideraciones finales 536
15.8.1. Errores de redondeo 536
15.8.2. Temperaturas de burbuja, rocío y convergencia 536
15.8.3. Peculiaridades de los componentes unifásicos y separables 536
15.8.3.1. Componentes unifásicos 536
15.8.3.2. Componentes separables 539
15.8.4. Columnas complejas 542
15.8.4.1. Método de convergencia θ 542
15.8.4.2. Método de Thiele-Geddes 546
15.8.4.3. Método de Thiele-Geddes, combinado con los balances de entalpía 550
15.9. Condiciones límites de operación 550
15.9.1. Razón de reflujo L_D/D mínima. Número de pisos infinitos 550
15.9.1.1. Métodos rigurosos 551
15.9.1.2. Métodos aproximados 552
15.9.2. Razón de reflujo (L_D/D) infinita. Números de pisos mínimo 560
15.9.2.1. Métodos rigurosos 560
15.9.2.2. Métodos aproximados 560
15.10. Métodos aproximados de cálculo del número de pisos basados en las condiciones límites de funcionamiento 561
15.10.1. Método de Brown-Martin 561
15.10.2. Método de Gilliland 562
15.10.3. Método de Erbor y Maddox 563
15.10.4. Método de los factores de absorción y desabsorción efectivos ... 564
15.11. Ejemplos 564

Capítulo 16. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO 603
16.1. Cascadas de etapas de equilibrio utilizadas en la operación de extracción líquido-líquido 604
16.2. Ecuaciones básicas 605
16.2.1. Etapa de equilibrio genérica, n 605
16.2.2. Cascada global 607
16.2.2.1. Unidad de concentración ③ 609

16.2.2.2. Sector de enriquecimiento ④ 611
16.2.2.3. Sector de agotamiento ⑤ 613
16.2.2.4. Sectores de enriquecimiento y de agotamiento 615
16.3. Extracción de mezclas binarias 615
16.3.1 Extracción en una sola etapa de equilibrio 616
16.3.1.1. Diagrama triangular rectangular 616
16.3.1.2. Diagrama de distribución 618
16.3.1.3. Diagrama de disolvente 618
16.3.1.4. Diagrama de distribución sobre base libre de disolvente . 620
16.3.2. Extracción en varias etapas de equilibrio en serie con porciones distintas del mismo disolvente 620
16.3.2.1. Diagrama triangular rectangular 621
16.3.2.2. Diagrama de distribución 623
16.3.2.3. Diagrama de disolvente 624
16.3.2.4. Diagrama de distribución sobre base libre de disolvente . 626
16.3.2.5. Componente *B* y disolvente *S*, totalmente inmiscibles ... 627
16.3.3. Ejemplos 628
16.3.4. Extracción con enriquecimiento en contracorriente 637
16.3.4.1. Diagrama triangular rectangular. Método de Hunter y Nash 638
16.3.4.2. Razón de reflujo mínima: $S_0/A)_{min}$: Número de etapas de equilibrio, infinito 639
16.3.4.3. Diagrama de distribución *y-x*: Método de Varteresian-Fenske 639
16.3.4.4. Diagrama de disolvente: Método de Maloney-Schubert .. 641
16.3.4.5. Diagrama de distribución *y'-x'*: Método de Varteressian-Fenske 643
16.3.4.6. Componente *B* y disolvente *S* totalmente inmiscibles 643
16.3.5. Extracción con reflujo 646
16.3.5.1. Diagrama triangular rectangular: Método de Hunter y Nash 646
16.3.5.2. Diagrama de distribución *y-x*: Método de Varteressian-Fenske 651
16.3.5.3. Diagrama de disolvente: Método de Maloney-Schubert .. 652
16.3.5.4. Razón de reflujo mínima, total y óptima 657
16.3.6. Ejemplos 658

Capítulo 17. LIXIVIACIÓN O EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO 671
17.1. Separación de un solo componente de una mezcla sólida 672
17.2. Caso más general 672
17.2.1. Diagrama triangular rectangular 672
17.2.2. Diagrama de distribución 673
17.3. Caso particular 674
17.3.1. Diagrama triangular rectangular 674
17.3.2. Diagrama de distribución *y-x* 674
17.4. Caso general 675
17.4.1. Diagrama de sólido H_B-y''; h_B-x'' 675
17.4.2. Diagrama de distribución y''-x'' 676

17.5. Caso particular 676
17.5.1. Diagrama de sólido H_B-y'', h_B-x'' 676
17.5.2. Diagrama de distribución y''-x'' 677
17.6. Caso de solubilidad limitada de soluto 677
17.6.1. Diagrama triangular rectangular. Diagrama distribución 677
17.6.2. Diagrama de sólido H_B-y'', h_B-x'' 677
17.6.3. Diagrama de distribución y''-x'' 677
17.7. Lixiviación en varias etapas de equilibrio en serie con porciones distintas del mismo disolvente 678
17.7.1. Diagrama triangular rectangular 680
17.7.2. Diagrama de distribución y-x 681
17.7.3. Diagrama de sólido H_B-y'' ; h_B-x'' 682
17.7.4. Diagrama de distribución sobre base libre de sólido y''-x'' 683
17.8. Método gráfico-analítico 684
17.8.1. Caso particular: Sólido inerte B y disolvente S, totalmente insolubles. Razón: $\rho = \frac{\text{Disolución separada}}{\text{Disolución retenida}} = \text{Constante}$ 685
17.9. Lixiviación con enriquecimiento en contracorriente 688
17.9.1. Variables de diseño 688
17.9.2. Diagrama triangular rectangular 689
17.9.3. Diagrama de distribución y-x 690
17.9.4. Diagrama de sólido 691
17.9.5. Diagrama de distribución y''-x'' 692
17.9.6. Método gráfico-análitico 692
17.9.7. Sólido inerte B y disolvente S, totalmente insolubles. Razón: $\rho = \frac{\text{Disolución separada}}{\text{Disolución retenida}} = \text{Constante}$ 694
17.10. Ejemplos 695

Capítulo 18. ABSORCIÓN-DESABSORCIÓN DE MEZCLAS BINARIAS GASEOSAS 715
18.1. Una etapa de equilibrio 716
18.2. Columna constituida por una cascada de etapas de equilibrio 717
18.2.1. Caso particular: Los caudales de los componentes portadores tanto de la fase líquida, como en la gaseosa, permanecen constantes 718
18.3. Condiciones límites de operación 720
18.4. Caso de no isotermicidad 721
18.5. Mezclas diluidas. Método analítico 723

Capítulo 19. ADSORCIÓN Y DESADSORCIÓN 729
19.1. Introducción 730
19.2. Adsorción-desadsorción en una sola etapa de contacto 730
19.3. Adsorción en varias etapas en serie con porciones distintas del mismo adsorbente 732
19.4. Adsorción en una cascada de etapas de equilibrio con flujo de fases en contracorriente 734
19.5. Desadsorción en una cascada de etapas de equilibrio con flujo de fases en contracorriente 735

19.6. Caso particular 736
19.7. Adsorción y desadsorción de mezclas binarias 737
19.7.1. Adsorción en una etapa de equilibrio 738
19.7.2. Adsorción en varias etapas de equilibrio en serie con porciones distintas del mismo adsorbente 738
19.7.3. Adsorción con enriquecimiento en contracorriente 738
19.7.4. Adsorción con reflujo 738
19.8. Ejemplos .....

Capítulo 20. PROCESOS DE INTERACCIÓN AIRE-AGUA. PSICROMETRÍA 743
20.1. Introducción 744
20.2. Definiciones 744
20.3. Humidificación no adiabática 748
20.4. Humidificación adiabática 749
20.5. Teoría del termómetro de bulbo húmedo 751
20.6. Diagrama psicrométrico o carta de humedades de Grosvenor 755
20.7. Ejemplos 757

Capítulo 21. OPERACIONES DE INTERACCIÓN AIRE-AGUA. DISEÑO DE APARATOS 771
21.1. Introducción 772
21.1.1. Humidificación adiabática del aire 772
21.1.2. Humidificación no adiabática del aire 773
21.1.3. Deshumidificación del aire 773
21.1.4. Enfriamiento del agua con temperatura de saturación, T^{sat} en la interfase mayor que la temperatura, T, del aire 774
21.1.5. Enfriamiento del agua con temperatura de saturación, T^{sat}, menor que la temperatura del aire T, y de la correspondiente del agua T^{L} 775
21.2. Ecuaciones fundamentales 776
21.2.1. Humidificación del aire 777
21.2.1.1. Transferencia del vapor de agua a través del aire 778
21.2.1.2. Transmisión de calor a través del aire 779
21.2.1.3. Transmisión de calor a través de la fase líquida 780
21.2.1.4. Ecuaciones integrales 780
21.2.1.5. Humidificación adiabática 781
21.2.1.6. Método del potencial entálpico 784
21.2.1.7. Cálculo del número de unidades de transporte 785
21.3. Coeficiente de transporte 789
21.3.1. Método de Mickley 790
21.3.2. Ecuaciones empíricas para los coeficientes de transporte individuales 793
21.4. Ejemplos 794

Capítulo 22. SECADO 805
22.1. Introducción 806
22.2. Análisis matemático 806
22.2.1. Datos de equilibrio y termodinámicos para la mezcla vapor-gas 807
22.3. Datos de equilibrio para sistemas sólido-fluido 807
22.4. Mecanismo 808
22.5. Balances de materia y entálpico 809

22.6. Datos sobre velocidad de secado 811
22.7. Cálculo del tiempo de secado en condiciones de secado constante 814
22.8. Cálculo del tiempo de secado en condiciones de secado variables 815
22.8.1. Secadores adiabáticos para sistemas aire-agua 816
22.8.1.1. Velocidad de secado dada en forma analítica (secadores en contracorriente o en paralelo) 816
22.8.1.2. Velocidad de secado dada en forma gráfica (secadores en contracorriente o en paralelo) 817
22.8.1.3. Efecto del cambio de la razón de caudales de flujo, *m*, en secaderos en contracorriente 818
22.8.1.4. Secadores en paralelo 818
22.9. Secadores de flujo dividido 819
22.10. Secadores adiabáticos para sistemas distintos del aire-agua 820
22.11. Secadores no adiabáticos para sistemas aire-agua 820
22.11.1. Secadores con calentamiento del gas 820
22.11.1.1. Velocidad de secado dada en forma analítica 820
22.11.1.2. Velocidad de secado dada en forma gráfica 821
22.11.1.3. Velocidad de transmisión de calor a un secador isotermo 821
22.12. Sistemas distintos del aire-agua con o sin calentamiento del gas 821
22.13. Secadores en que el calor se transmite directamente al material 821
22.14. Ejemplos 822

Capítulo 23. CRISTALIZACIÓN 843
23.1. Introducción 844
23.2. Datos de equilibrio 844
23.3. Datos entálpicos 846
23.4. Balances de materia 848
23.5. Saturación y sobresaturación 849
23.6. Nucleación 850
23.6.1. Teoría de la nucleación homogénea 851
23.6.1.1. Equilibrio 851
23.6.1.2. Cinética 853
23.6.1.3. Nucleación heterogénea 853
23.6.1.4. Nucleación secundaria 854
23.7. Crecimiento de cristales 854
23.7.1. Velocidad de crecimiento de cristales 855
23.7.2. Ley del Δl para el crecimiento de los cristales 855
23.8. Distribución de tamaños de cristales 856
23.9. Cristalizador tipo tanque agitado ideal 858
23.10. Tanques agitados en serie 860
23.11. Ejemplos 863

Capítulo 24. INTERCAMBIO IÓNICO 873
24.1. Intercambio iónico 875
24.2. Aplicaciones específicas 875
24.2.1. Ablandamiento de aguas 876

24.2.2. Desmineralización 876
24.2.3. Recuperación de metales 876
24.2.4. Modulado de proceso 877
24.2.5. Purificación 877
24.3. Materiales de intercambio iónico 878
24.3.1. Formas de las resinas 880
24.4. Fundamentos 882
24.5. Equilibrio sistemas binarios 884
24.5.1. Intercambio de iones de igual valencia 888
24.5.2. Intercambio de iones monovalentes y divalentes 889
24.5.3. Resinas de intercambio aniónico 890
24.5.4. Relaciones de equilibrio empíricas 891
24.6. Equilibrio para sistemas multicomponentes 892
24.7. Cinética de intercambio iónico 892
24.7.1. Transferencia de materia en la disolución 893
24.7.2. Transferencia de materia en la matriz de la resina 900
24.7.3. Difusión en el poro 904
24.7.4. Intercambio iónico con reacción química en la resina 905
24.7.5. Modelo de núcleo decreciente 907
24.7.6. Comentario general 907
24.8. Configuración de proceso 908
24.8.1. Unidades de lecho fijo 908
24.8.2. Unidades de lecho fluidizado 911
24.8.3. Unidades de lecho móvil 911
24.8.4. Unidades de tanques agitados 911
24.8.5. Unidades de desionización continua 911
24.9. Ecuaciones de diseño 912
24.9.1. Ecuaciones de continuidad 912
24.9.2. Ecuaciones de transferencia 914
24.9.3. Relaciones de equilibrio 915
24.9.4. Suposiciones simplificativas 915
24.10. Diseño de aparatos con flujo continuo en contracorriente 916
24.10.1. Equipo diferencial 917
24.10.1.1. Controla la velocidad de difusión en la película líquida. No hay mezcla axial 917
24.10.1.2. Controla la velocidad de difusión en la resina. No hay mezcla axial 919
24.10.1.3. Sin control en la película líquida y en la resina. No hay mezcla axial 920
24.10.2. Equipo de cascada de etapas 921
24.11. Contacto discontinuo 923
24.11.1. Difusión en la película líquida con intercambio binario de iones de igual carga 924
24.11.2. Difusión en la película líquida para intercambio binario de iones de distinta carga 925
24.11.3. Intercambio binario de iones de igual carga controlado por la difusión en la resina 926
24.11.4. Comparación de tiempos medios 928

24.11.5. Intercambio binario de iones de diferente carga controlado por la difusión en la resina 929
24.11.6. Intercambio binario sin control por parte de la película líquida o de la partícula de resina 929
24.11.7. Modelo de núcleo decreciente 930
24.11.8. Procesos de neutralización 932
24.12. Equipamiento 932
24.13. Problemas y averías comunes 932
24.14. Economía 933
24.15. Ejemplos 934

Capítulo 25. APÉNDICE 945
25.1. Representación de los estados de agregación de la materia 947
25.2. Definiciones de las unidades básicas del Sistema Internacional, SI 947
25.3. Nombres y símbolos de las unidades básicas SI 948
25.4. Prefijos SI 949
25.5. Unidades empleadas junto con las del SI 949
25.6. Unidades derivadas SI para otras magnitudes 950
25.7. Nombres y símbolos de las magnitudes de uso más general en termodinámica química 951
25.8. Otros símbolos y convenciones en termodinámica química, ... 953
25.9. Propiedades de transporte 954
25.10. Números adimensionales 954
25.11. Tablas de conversión de unidades 955
25.12. Tabla con algunas ecuaciones de estado 959
25.13. Gráficas con factores de compresibilidad 960
25.13.1. Factor de compresibilidad Z, frente a presión reducida P_r con temperatura reducida, T_r, como parámetro y factor de compresibilidad crítico $Z_c = 0{,}27$. Abscisa de 0 a 4,0 960
25.13.2. Factor de compresibilidad Z, frente a presión reducida P_r con temperatura reducida, T_r, como parámetro y factor de compresibilidad crítico $Z_c = 0{,}27$. Abscisa de 0 a 28 960
25.14. Ecuaciones empíricas y semiteóricas para la correlación de coeficientes de actividad en fase líquida de parejas binarias 961
25.15. Gráficas de coeficientes de actividad 962
25.15.1. Coeficientes de actividad de mezclas de agua y alcoholes normales a 25 °C 962
25.15.2. Variaciones típicas de coeficientes de actividad con la composición de sistemas líquidos binarios 963
25.16. Valores experimentales de coeficientes de difusión 964
25.16.1. Valores experimentales de coeficientes de interdifusión para algunas mezclas binarias gaseosas a bajas presiones, $P \cdot D_{AB}(\text{Pa} \cdot \text{m}^2/\text{s}) \equiv (\text{N/m}^2)(\text{m}^2/\text{s})$ 964
25.16.2. Valores experimentales de coeficientes de difusión, D_{AB} (m^2/s), en disolventes orgánicos a dilución infinita 965
25.16.3. Valores experimentales de coeficientes de difusión para gases y no electrolitos a bajas concentraciones en agua, D_{AB} (m^2/s) 966

25.17. Viscosidades dinámicas y capacidades caloríficas de líquidos 967
25.18. Capacidades caloríficas de gases y conductividades térmicas de gases y líquidos 968
25.19. Gráfica para caudales de anegamiento en anillos al azar 969
25.20. Gráfica para caudales de carga o arrastre y rellenos al azar (anillos) 970
25.21. Gráficas de datos de equilibrio 971
25.21.1. Datos de equilibrio para algunos hidrocarburos 971
25.21.2. Constantes de equilibrio para distintos hidrocarburos a la presión de 80 psia 972
25.21.3. Valores de k para sistemas de hidrocarburos ligeros 973
25.22. Gráficas de Gilliland 975
25.22.1. Gráfica de Gilliland. a) En coordenadas normales; y b) En coordenadas doble logarítmica 975
25.22.2. Efecto de la condición de la alimentación sobre la correlación de Gilliland 976
25.23. Presión de saturación y volumen específico de vapor saturado: p_s y v_s 976
25.24. Datos de equilibrio sólido-fluido 977
25.24.1. Tensión de vapor de algunas sustancias en función de la humedad, a 25 °C 977
25.25. Sistemas aire-agua 978
25.25.1. Diagrama de Mollier 978
25.25.2. Diagrama psicrométrico 979

BIBLIOGRAFÍA 981

ÍNDICE DE MATERIAS 997

Prefacio

El desarrollo de la profesión de Ingeniero Químico tiene, entre otras actividades, las de concebir, calcular, proyectar, hacer construir y hacer funcionar las instalaciones donde, de manera eficaz, se lleven a cabo reacciones químicas u operaciones de separación.

La necesidad que el alumno de Operaciones de Separación tiene de disponer de libros en esta materia que le faciliten el conocimiento de la misma, nos llevó a la preparación de la obra *Operaciones de Separación en Ingeniería Química. Métodos de Cálculo*, que aborda de forma detallada y práctica las operaciones más importantes de la Ingeniería Química, tanto en contacto continuo propiamente dicho, como en cascada de etapas de equilibrio.

La construcción de cada capítulo se encuentra fundamentada sobre bases físicas, químicas, matemáticas y económicas, bajo cuyos enfoques habrá que resolver los distintos problemas que se puedan presentar.

En la redacción se utiliza un lenguaje conciso, de fácil comprensión, que permite una rápida transmisión de conocimientos y al mismo tiempo, puede conseguir la motivación del lector para formularse nuevas preguntas ante el reto que significa la mejor resolución del problema que se plantee.

Se trata de una obra dedicada a las Operaciones de Separación dentro de la Ingeniería Química, que se estructura como sigue:

- **Primera parte:**

De carácter introductorio y que servirá de recordatorio al alumno que desee conocer los métodos de cálculo que le permitirán diseñar los distintos aparatos donde llevar a cabo las operaciones de separación de la Ingeniería Química. Está constituida por los siguientes capítulos:

Generalidades, Equilibrio entre fases, Datos entálpicos y Ecuaciones de conservación, cambio o continuidad de las propiedades extensivas, que desarrollan la introducción a las operaciones en Ingeniería Química, esquematizando la determinación de datos de equilibrio y entálpicos y las ecuaciones de conservación, que se amplían para el caso del transporte de materia por difusión.

- **Segunda parte:**

Se desarrolla en un único capítulo la operación de separación controlada por la transmisión de calor: Evaporación, diseñando sistemas de simple y de múltiple efecto.

Se ha querido separar esta operación por su peculiaridad en el tratamiento matemático al ser una operación propiamente de transmisión de calor.

- **Tercera parte:**

Agrupa las operaciones controladas por la transferencia de materia y que se desarrollan en aparatos que implican el contacto continuo en contracorriente propiamente dicho en columnas de relleno. Agrupa los siguientes capítulos: Transferencia de materia entre fases, Contacto continuo, Absorción-desabsorción, Destilación, Adsorción-desadsorción y Extracción.

El primero desarrolla de forma genérica el contacto continuo propiamente dicho entre fases como capítulo introductorio que aconseja el desarrollo de los siguientes capítulos, para los que se dan los distintos métodos de cálculo para mezclas binarias.

En absorción-desabsorción se consideran los casos de mezclas diluidas y mezclas concentradas, isotérmica y no isotérmica.

En destilación se consideran los métodos gráficos simplificados y los rigurosos que implican los balances entálpicos, no sólo para columnas convencionales, sino también para columnas complejas con varios alimentos y/o extracciones laterales, lo que constituye una verdadera primicia para el alumno de Ingeniería Química.

En adsorción-desadsorción se consideran los métodos de cálculo para lechos móviles.

Y en extracción se desarrollan los correspondientes métodos del contacto líquido-líquido en una extracción simple o en una extracción con concentrador, sector de enriquecimiento y sector de agotamiento.

Esta tercera parte pone de manifiesto el tratamiento paralelo que se hace en las distintas operaciones, lo que facilita enormemente la transmisión de los conocimientos facilitando al alumno la adquisición de los mismos.

Finalizado este tercer apartado, se pasa a considerar el contacto en cascada de etapas de equilibrio para el desarrollo de las distintas operaciones de separación por lo cual se hace necesario la introducción de las siguientes partes:

- **Cuarta parte:**

De carácter introductorio, desarrolla de manera genérica las cascadas de etapas de equilibrio, generalidades y variables de diseño. Se consigue así tener una visión adelantada de lo que se va a considerar a continuación.

- **Quinta parte:**

En primer lugar, se considera un capítulo para el cálculo de temperatura de burbuja, rocío y destilación súbita, tanto para mezclas binarias, como para mezclas multicomponentes. Este capítulo permitirá al alumno introducirse en los siguientes cuya complicación se va a ir incrementando. Así se continúa con un capítulo de carácter eminentemente práctico:

Destilación. Ecuaciones generales, que se desarrollan utilizando balances de materia totales y de componente, así como los correspondientes entálpicos, junto con las ecuaciones de equilibrio y las relaciones entálpicas, aquellas ecuaciones que tanto para el caso de mezclas binarias, como de mezclas multicomponentes van a tener que utilizarse para el diseño de las distintas columnas de destilación, desde las convencionales hasta las complejas.

Otro capítulo desarrolla detalladamente los métodos gráficos simplificados y rigurosos, para la destilación de mezclas binarias en columnas convencionales y en columnas complejas, lo que permitirá alcanzar al alumno un conocimiento perfecto y detallado de la destilación. Se considera también la posibilidad de que las columnas puedan estar constituidas por distintos sectores que incluyan elementos de relleno y cascadas de etapas de equilibrio, lo que implica la culminación de los conocimientos, que en cuanto a esta operación puede obtener el alumno, si trata de dirigir su actividad profesional a la industria del refino de petróleo o de la petroquímica.

El capítulo considera además dos métodos numéricos, uno simplificado y otro riguroso, que quieren servir de métodos introductorios para el capítulo siguiente que se dedica a la destilación de mezclas multicomponentes, que desarrolla los distintos métodos simplificados y rigurosos que se suelen utilizar. Este capítulo, más bien de consulta, está dedicado sobre todo al estudiante que desarrollará su actividad profesional en este campo, o para el que quiera profundizar en el mismo.

El capítulo siguiente se dedica a la extracción líquido-líquido en cascada de etapas de equilibrio simples o con reflujo. La primera parte, de carácter muy práctico, se dedica a encontrar todas las ecuaciones fundamentales que podrán aplicarse tanto a la extracción multicomponente, como a la extracción de un solo componente. La segunda trata exhaustivamente los distintos métodos de cálculo para la extracción de mezclas binarias, utilizando distintos tipos de diagramas.

Se puede observar la analogía de tratamiento con respecto al de destilación, por lo que el alumno asimila más fácilmente el mismo sin mayor complicación.

El capítulo siguiente se dedica a la lixiviación o extracción sólido-líquido, con tratamiento similar al de extracción líquido-líquido por lo que el incremento en la dificultad en el estudio de esta operación por parte del alumno, se ve enormemente disminuido.

Los dos últimos capítulos de este quinto apartado se dedican a la absorción-desabsorción en cascada de etapas de equilibrio y resultan complementarios a los desarrollados en el apartado tercero.

- **Sexta parte:**

Se consideran, en cuatro capítulos, las operaciones controladas tanto por la transferencia de materia como por la transmisión de calor.

El primero de ellos se dedica a la psicrometría y el segundo al diseño de aparatos donde se verifiquen las operaciones de interacción aire-agua.

El tercero se dedica a la operación de secado enfocando la misma en forma estructurada generalizando la operación de interacción aire-agua a la más genérica gas-líquido, dando así lugar a otras posibilidades de secado con disolventes orgánicos. También puede verse muy estructurado el diseño de los distintos tipos de secadores.

El cuarto capítulo se dedica a la operación de cristalización, analizándose la cinética de la cristalización, los balances de materia, la distribución de cristales y el diseño de cristalizadores.

- **Séptima parte:**

Está constituida por un único capítulo dedicado al intercambio iónico. Tras una introducción al mismo se considera el equilibrio, la cinética y el diseño para lechos móviles y cascadas de etapas en flujo en contracorriente y el contacto discontinuo.

La amplitud con la que se trata el libro y su organización lo hacen único desde el punto de vista del ingeniero que tiene que diseñar estos sistemas.

Como conclusión, en su conjunto la obra queda estructurada para ser estudiada capítulo a capítulo, exhaustivamente o, por el contrario, por capítulos independientes, por aquellos alumnos o profesionales que solamente estén interesados en determinados apartados de la misma.

La esperanza en que estos trabajos puedan contribuir a una mejor formación del alumno y del profesional que estudian las Operaciones de Separación, fue la meta que nos trazamos y la medida en que la alcancemos constituirá nuestra mayor recompensa.

Nuestro agradecimiento especial a José María Martínez Quesada, Pilar Berrocal Fernández y José Manuel Compaña Prieto, colaboradores a cuyo cargo quedó la digitalización de este libro, por la atención y cuidados puestos en la realización del mismo.

Los autores

PEDRO JOSÉ MARTÍNEZ DE LA CUESTA
ELOÍSA RUS MARTÍNEZ

1 Generalidades

1.1. Introducción
- 1.1.1. Definición de Ingeniería Química
- 1.1.2. Operación Básica. Operación continua, discontinua y semicontinua
  - 1.1.2.1. Operaciones continuas, estacionarias, permanentes o uniformes
  - 1.1.2.2. Operaciones discontinuas, intermitentes o por cargas
  - 1.1.2.3. Operación semicontinua
  - 1.1.2.4. Ventajas de las operaciones continuas
  - 1.1.2.5. Desventajas de las operaciones continuas
- 1.1.3. Transferencia de materia. Mecanismos
- 1.1.4. Requisitos para la transferencia de materia entre fases
- 1.1.5. Contacto entre fases no miscibles
- 1.1.6. Fundamentos de las operaciones

1.2. Clasificación de las operaciones de separación
- 1.2.1. Contacto directo de dos fases inmiscibles
  - 1.2.1.1. Superficie interfacial gas-líquido
  - 1.2.1.2. Superficie interfacial líquido-líquido
  - 1.2.1.3. Superficie interfacial líquido-sólido
  - 1.2.1.4. Superficie interfacial gas-sólido
  - 1.2.1.5. Resumen
- 1.2.2. Fases separadas por una membrana
  - 1.2.2.1. Gas-gas
  - 1.2.2.2. Gas-líquido
  - 1.2.2.3. Líquido-líquido
- 1.2.3. Uso de fenómenos interfaciales
- 1.2.4. Teniendo en cuenta un agente de separación
  - 1.2.4.1. Calor o enfriamiento
  - 1.2.4.2. Reducción de la presión, gradiente de presión (gradiente de presión más membrana)
  - 1.2.4.3. Gas no condensable o vapor condensable
  - 1.2.4.4. Líquido no volátil, o líquido inmiscible, o disolvente
  - 1.2.4.5. Sólido adsorbente, resina sólida, o molécula clatrante
  - 1.2.4.6. Solución salina más concentrada más membrana
  - 1.2.4.7. Burbujas de aire más tensioactivos
  - 1.2.4.8. Capilaridad más papel o fase gel, o gel sólido
  - 1.2.4.9. Membrana
  - 1.2.4.10. Campo magnético, eléctrico, o energía eléctrica
  - 1.2.4.11. Fuerza centrífuga
- 1.2.5. Teniendo en cuenta el proceso de recuperación
  - 1.2.5.1. Procesos de recuperación a partir de gases
  - 1.2.5.2. Procesos de recuperación a partir de líquidos
  - 1.2.5.3. Procesos de recuperación a partir de sólidos

1.3. Operaciones de separación. Definiciones

1.1. Introducción

1.1.1. Definición de Ingeniería Química

— Según el Instituto Americano de Ingenieros Químicos:

La Técnica es el campo de la actividad humana en que los conocimientos de las Ciencias Físicas, Naturales y Económicas se aplican a la consecución de fines útiles.

Dentro de este campo, la Ingeniería Química, trata de la modificación de:

- composición
- contenido energético, o de
- estado físico

que puedan experimentar las sustancias.

La misión del Ingeniero Químico, es el «desarrollo de los procesos industriales, transformando cualquier concepción de laboratorio en un proceso de fabricación eficaz».

— Según los profesores Cathala y Letort, del Instituto de Ingenieros Químicos de Toulousse:

Ingeniería Química, es el «arte de concebir, calcular, proyectar, hacer construir y hacer funcionar las instalaciones donde se pueda llevar a cabo, a escala industrial, una reacción química, o cualquier operación física de separación inmediata».

— Las Operaciones de Separación y la Ingeniería de la Reacción Química, marcan las diferencias entre la Ingeniería Química y todas las demás.

— La Ingeniería Química es la única Ingeniería nacida en Facultad, de aquí la íntima relación existente entre la Química y la Ingeniería Química.

1.1.2. Operación básica. Operación continua, discontinua y semicontinua

Aunque el número de procesos químicos es muy grande, todos ellos pueden desdoblarse en una serie de etapas u operaciones individuales o básicas que se repiten en los mismos, que:

— se basan en análogos principios científicos y que
— tienen técnicas de cálculo comunes.

Así por ejemplo, deben efectuarse operaciones de separación basadas en la transferencia de materia como: Destilación, Extracción, Lixiviación, Absorción, Desecación, Cristalización, Evaporación, etc.

El concepto de Operación Básica es aplicable a procesos enteramente físicos como a los de naturaleza química.

Ejemplos:

— Fabricación de sal común:
- Transporte de líquidos y sólidos.
- Transmisión de calor.
- Evaporación.
- Cristalización.
- Secado.
- Tamizado.

— Craqueo de alguna fracción petrolífera, con o sin catalizador:
- Transporte de fluidos y sólidos.
- Destilación, absorción, etc.
- Diversas operaciones mecánicas.

1.1.2.1. Operaciones continuas, estacionarias, permanentes o uniformes

Las variables intensivas macroscópicas características de estas operaciones son función de la posición pero no del tiempo. Se verifica:

$$\rho_i,\ P,\ T = \phi(x,\ y,\ z) \quad ; \quad \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial t},\ \frac{\partial P}{\partial t},\ \frac{\partial T}{\partial t}\right)_{x,\ y,\ z} = 0 \qquad [1.1]$$

donde:

ρ_i = Es la concentración del componente i en la mezcla multicomponente.

P = Es la presión.

T = La temperatura.

t = El tiempo.

Ejemplos:

— Rectificaciones continuas de la industria petrolífera.
— Recuperación del amoníaco, benceno, tolueno y xilenos del gas de coquerías mediante disolventes adecuados.
— Etc.

1.1.2.2. Operaciones discontinuas, intermitentes o por cargas

El régimen para las mismas es no estacionario o transitorio. Se verifica:

$$\rho_i,\ P,\ T = \phi(x,\ y,\ z,\ t) \quad ; \quad \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial t},\ \frac{\partial P}{\partial t},\ \frac{\partial T}{\partial t}\right)_{x,\ y,\ z} \neq 0 \qquad [1.2]$$

El régimen no estacionario implica: carga, transformación, descarga y limpieza.

Ejemplo:

— Recuperación del aceite de semillas.

1.1.2.3. Operación semicontinua

Participa de las características de ambos regímenes.

Ejemplos:

— Lixiviación en la industria del tanino.
— Secaderos semicontinuos.

1.1.2.4. Ventajas de las operaciones continuas

A continuación se indican algunas de las más importantes:

— Eliminación de los períodos de carga y descarga.
— Fácil recuperación del calor y del frío.
— Reducción de la mano de obra debido a la normal automatización de este tipo de operaciones.
— Condiciones de trabajo más higiénicas.
— Mayor uniformidad de los productos.

1.1.2.5. Desventajas de las operaciones continuas

A continuación se indican algunas de las que no podemos olvidarnos:

— Necesidad de uniformidad en la composición de las materias primas para conseguir un funcionamiento regular.
— Puesta en marcha a veces complicada por lo que hay tratar de evitar posibles paradas.
— Equipo más delicado y caro.
— Difícil adaptación de la producción al consumo, con la consiguiente previsión de posibles almacenamientos, casi siempre desaconsejables desde el punto de vista económico.

1.1.3. Transferencia de materia. Mecanismos

Siempre que tengamos un fluido en reposo o con movimiento en régimen laminar la transferencia de materia se verifica molécula a molécula por difusión molecular análogamente a lo que sucede en el transporte de cantidad de movimiento o energía. Si el régimen del fluido en movimiento es turbulento, la transferencia de materia se verifica mediante un mecanismo de convección natural o forzada, en el que intervienen paquetes de moléculas o enjambres, que al desplazarse van perdiendo su identidad, por lo cual no existe un perfecto paralelismo entre el transporte de propiedad debido al movimiento de enjambres y el correspondiente debido al movimiento de moléculas.

La dificultad fundamental que nos encontramos es la siguiente:

La resolución de cualquier problema de transferencia de materia implica la evaluación de los perfiles de concentración de los componentes en la mezcla multicomponente, y de los correspondientes de velocidad y temperatura.

En el caso de que el fluido se encuentre en reposo o en régimen laminar o molecular se necesita integrar las ecuaciones de conservación de materia, cantidad de movimiento y energía, a partir de las cuales se obtendrán teóricamente los correspondientes flujos derivados de los mismos y por consiguiente para un área de paso determinada los respectivos caudales.

En el caso de que el fluido se encuentre en régimen turbulento, al no ser posible la integración de las ecuaciones de conservación, aplicables solamente a las variables instantáneas, y no disponiéndose de expresiones teóricas que determinen los flujos de propiedad a partir de los perfiles de concentración de propiedad, se hace necesaria la introducción de los coeficientes de transporte de materia y transmisión de calor así como el factor de rozamiento para el flujo de fluidos.

1.1.4. Requisitos para la transferencia de materia entre fases

Son los siguientes:

1. Selectividad relativa (o volatilidad relativa), α_{ij}.

Se define mediante la expresión siguiente:

$$\alpha_{ij} = \frac{\dfrac{y_i}{y_j}}{\dfrac{x_i}{x_j}} = \frac{\dfrac{y_i}{x_i}}{\dfrac{y_j}{x_j}} = \frac{k_i}{k_j} \neq 1 \qquad [1.3]$$

donde:

y_i, y_j = Las composiciones de los componentes i, j en una fase.

x_i, x_j = Ídem en la otra fase.

k_i, k_j = Razones de equilibrio entre componentes i, j entre fases.

De una manera general podemos escribir:

$$\alpha_{ij}^{S} = \frac{\dfrac{x_{i1}}{x_{j1}}}{\dfrac{x_{i2}}{x_{j2}}} \qquad [1.4]$$

donde:

α_{ij}^{S} = Factor de separación entre los componentes i y j de las fases 1 y 2.

Se verifica que:

Si $\alpha_{ij}^{S} = 1$: no hay separación entre los componentes i y j.

Si $\alpha_{ij}^{S} > 1$: i tiende a acumularse en 1 y j en 2.

Si $\alpha_{ij}^{S} < 1$: i tiende a acumularse en 2 y j en 1.

A veces se define como «factor de separación inherente», al que se obtendría bajo condiciones ideales, es decir:

— Para procesos de equilibrio, o
— Para procesos de separación controlados por la velocidad de transporte de propiedad.

2. Facilidad de mezcla de las fases para que pueda tener lugar la transferencia de materia y facilidad de separación de aquellas después de la mezcla, para obtener los productos finales.

3. Otros: que determinarán la conveniencia de las distintas operaciones de separación posibles.

1.1.5. Contacto entre fases no miscibles

Las operaciones implican el transporte de: materia, cantidad de movimiento y energía. Del modo como se propicie el contacto entre fases dependerán tanto los caudales de transporte de propiedad como el tipo de aparatos necesarios. Las operaciones de transporte entre fases podrán desarrollarse de modo:

Intermitente, semicontinuo y continuo, y en el último caso, el flujo relativo de las fases puede ser:

En paralelo, en contracorriente y cruzado.

Las operaciones en contracorriente pueden ser a su vez:

— De contacto entre fases, intermitente o por etapas y
— Contacto continuo.

En la operación discontinua, lo máximo que podríamos alcanzar en cuanto a la transferencia de materia sería el que las fases en contacto llegaran al equilibrio, es decir, tendríamos una etapa de equilibrio.

En efecto, consideremos a modo de ejemplo la separación del yodo contenido en una fase acuosa mediante una fase orgánica tal como cloroformo o tetracloruro de carbono. Al mezclar discontinuamente las dos fases y dispersar una en la otra mediante agitación que produzca mezcla, se incrementará enormemente la superficie de transferencia, llegándose al poco tiempo a condiciones de equilibrio, es decir, después del contacto, las dos fases resultantes se encuentran en equilibrio y la relación de concentraciones de yodo en una y otra fase respectivamente nos daría el coeficiente de reparto para el yodo.

Es evidente que si tenemos un contacto continuo con flujo entre fases en paralelo, lo más que se conseguirá alcanzar es un comportamiento similar al de una etapa de equilibrio.

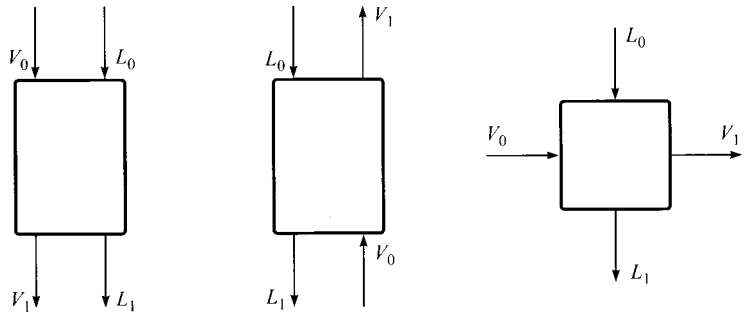
Si el flujo es continuo, pero en contracorriente de fases, se puede conseguir una transferencia de materia equivalente a más de una etapa de equilibrio.

Cuando el flujo es cruzado, se puede conseguir un comportamiento equivalente también a más de una etapa de equilibrio.

Podemos concluir diciendo que si en una etapa la mezcla de las dos fases fuera tan íntima y prolongada que una vez separadas estuvieran en equilibrio, la misma sería de equilibrio o ideal. Si no pueden alcanzarse tales condiciones y las fases que la abandonan no están en equilibrio, la etapa sería real.

Por consiguiente, el rendimiento de la etapa respecto al máximo alcanzado en la etapa de equilibrio, se le denominará *eficacia* de la etapa.

En la Figura 1.1, se representa de forma esquemática el contacto continuo con flujo en paralelo, en contracorriente o cruzado.



a) En paralelo b) En contracorriente c) Con flujo cruzado

Figura 1.1. Contacto continuo: a) en paralelo; b) en contracorriente y c) con flujo cruzado.

El flujo en contracorriente puede llevarse a cabo a través de una cascada de etapas, o bien a través de un relleno que es mojado por una fase, pero nunca inundado por la misma, fluyendo

en contracorriente la otra fase por los intersticios dejados por los elementos de relleno mojados y dispuestos al azar o bien ordenados adecuadamente.

En la Figura 1.2 se representa:

a) Una cascada de etapas, donde:

N = Número de etapas.

L y V = Caudales de las fases descendente y ascendente respectivamente.

Subíndices:

0 = De la corriente entrante en la cascada.

1, 2, ..., N = De las corrientes salientes de las etapas: 1, 2, ..., N respectivamente.

b) una columna de relleno; para el contacto continuo entre fases, donde:

L y V = Caudales de las fases descendente y ascendente respectivamente.

Subíndices:

0 = De la corriente entrante en la cascada.

1, 2 = De las corrientes salientes de la columna por la base ① y por el tope ②.

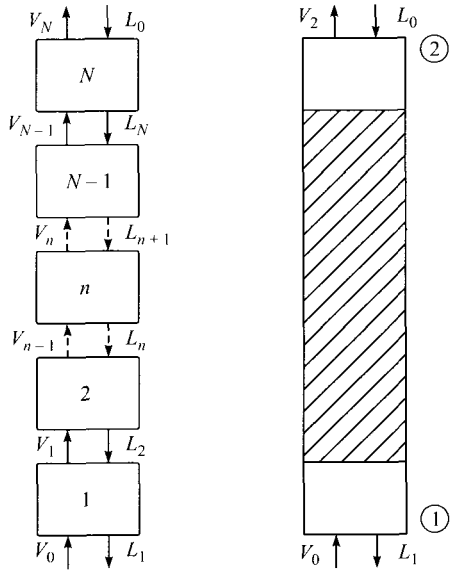


Figura 1.2. Contacto continuo con flujo de fases en contracorriente: a) en cascada de etapas; b) en columna de relleno.

1.1.6. Fundamentos de las operaciones

Las operaciones de separación se fundamentan en unos principios y leyes complementarias y utilizan unos intrumentos físico-matemáticos así como también determinadas técnicas de cálculo, que a continuación indicamos brevemente:

Principios

— Leyes de conservación o cambio de las propiedades extensivas.

— Materia (Ley de Lavoisier).

— Cantidad de movimiento (Leyes de Newton).
— Energía (Primer Principio de la Termodinámica).
— Entropía.
— Leyes de equilibrio de los sitemas físico-químicos (Segundo Principio de la Termodinámica).
— Leyes cinéticas.
— Leyes económicas.
— Leyes medioambientales o ecológicas.
— Leyes de seguridad e higiene.
— Etc.

Complementos

Leyes estequiométricas.
— Leyes de combinación.
— Relaciones de estado: P, V, T.
— Etc.

Instrumentos físico-matemáticos

— Modelos físico-matemáticos.
— Sistemas de magnitudes y unidades.
— Análisis dimensional.
— Teoría de la semejanza.
— Análisis de las variables de diseño en las operaciones.
— Etc.

Técnicas de cálculo

— Presentación de datos experimentales.
— Ajuste y correlación de los datos experimentales.
— Métodos aproximados de resolución de ecuaciones y sistemas de ecuaciones.
— Operaciones de cálculo tensorial.
— Etc.

1.2. Clasificación de las operaciones de separación

Las operaciones de separación se pueden clasificar teniendo en cuenta lo que a continuación se expone:

1. Contacto directo de dos fases inmiscibles.
2. Fases separadas por una membrana.
3. Uso de los fenómenos interfaciales.
4. Un agente de separación.
5. El proceso de recuperación.

Seguidamente pasamos a considerar cada uno de estos apartados, relacionando las distintas operaciones que se consideran en los mismos.

A modo de epílogo del capítulo se definirán cada una de las distintas operaciones que conforman el Apartado 1.2, las cuales constituyen el objetivo de este libro.

1.2.1. Contacto directo de dos fases inmiscibles

1.2.1.1. Superficie interfacial gas-líquido

i) Absorción.
ii) Desabsorción o agotamiento.
iii) Deshumidificación del aire.
Humidificación del aire y enfriamiento del agua.
(Operaciones de interacción aire-agua.)
iv) Destilación, destilación fraccionada o rectificación.
v) Evaporación.
vi) Condensación.

1.2.1.2. Superficie interfacial líquido-líquido

i) Extracción.

1.2.1.3. Superficie interfacial líquido-sólido

i) Adsorción.
ii) Desadsorción.
iii) Intercambio iónico.
iv) Lixiviación o extracción sólido-líquido.
v) Cristalización.

1.2.1.4. Superficie interfacial gas-sólido

i) Adsorción.
ii) Desadsorción.
iii) Sublimación.
iv) «Condensación» directamente al estado sólido.
v) Secado o desecación.
vi) Liofilización.

1.2.1.5. Resumen

Por su *importancia* desde el punto de vista de la Industria Química, la ordenación sería la siguiente:

— Destilación.
— Absorción.
— Extracción.
— Lixiviación.
— Adsorción.
— Operaciones de interacción aire-agua.
— Secado.
— Cristalización.
— Evaporación.

Por el *tipo de flujo controlante*, tendríamos los siguientes grupos de operaciones:

i) Flujo de transporte de materia controlante:
- — Rectificación o destilación.
- — Absorción.
- — Extracción.
- — Lixiviación.
- — Adsorción.

ii) Flujos de transporte de materia y transporte de calor controlantes:
- — Operaciones de interacción aire-agua.
- — Secado.
- — Cristalización.

iii) Flujo de transporte de calor controlante:
- — Evaporación.

1.2.2. Fases separadas por una membrana

1.2.2.1. Gas-gas

i) Difusión gaseosa o efusión.
ii) Permeación.

1.2.2.2. Gas-líquido

i) Permeación.

1.2.2.3. *Líquido-líquido*

i) Diálisis.
ii) Electrodiálisis.
iii) Ósmosis.
iv) Ósmosis inversa.

1.2.3. Uso de los fenómenos interfaciales

i) Separación por espumación.

1.2.4. Teniendo en cuenta el agente de separación

1.2.4.1. Calor o enfriamiento

i) Evaporación (calor).
ii) Destilación (calor).
iii) Cristalización (enfriamiento o calor causando evaporación).
iv) Secado (calor).
v) Criodeshidratación (liofilización) (calor).
vi) Desublimación o condensación al estado sólido (enfriamiento).

vii) Fusión por zonas (calor).
viii) Destilación molecular (calor y vacío).

1.2.4.2. Reducción de presión, gradiente de presión (gradiente de presión más membrana)

i) Expansión súbita o destilación súbita (reducción de presión).
ii) Difusión gaseosa (gradiente de presión).
iii) Ósmosis inversa (gradiente de presión mas membrana).
iv) Ultrafiltración (gradiente de presión mas membrana).

1.2.4.3. Gas no condensable o vapor condensable

i) Desadsorción (gas no condensable).
ii) Difusión de barrido (vapor condensable).

1.2.4.4. Líquido no volátil, o líquido inmiscible, o disolvente

i) Absorción (líquido no volátil).
ii) Extracción (líquido inmiscible).
iii) Lixiviación o lavado (disolvente).

1.2.4.5. Sólido adsorbente, resina sólida, o molécula clatrante

i) Adsorción (sólido adsorbente).
ii) Intercambio iónico (resina sólida).
iii) Clatratación (molécula clatrante).

1.2.4.6. Solución salina más concentrada más membrana

i) Ósmosis.

1.2.4.7. Burbujas de aire más tensioactivos

i) Burbujeo o espumación.
ii) Flotación.

1.2.4.8. Capilaridad más papel o fase gel, o gel sólido

i) Cromatografía de papel (capilaridad mas papel).
ii) Filtración a través de un gel (gel sólido).

1.2.4.9. Membrana

i) Diálisis (membrana selectiva; disolvente).
ii) Electrodiálisis (membranas aniónicas y catiónicas; campo eléctrico).
iii) Permeación o permeabilidad de gases (membrana selectiva; gradiente de presión).

1.2.4.10. Campo magnético, eléctrico, o energía eléctrica

i) Espectrometría de masas
ii) Electroforesis.
iii) Electrólisis con reacción.

1.2.4.11. Fuerza centrífuga

i) Ultracentrifugación.

1.2.5. Teniendo en cuenta el proceso de recuperación

1.2.5.1. Procesos de recuperación a partir de gases

i) Recuperación de gases a partir de gases:
   — Absorción.
   — Adsorción.
   — Permeación.
   — Scrubbing.
ii) Recuperación de líquidos a partir de gases:
   — Absorción.
   — Condensación.
   — Scrubbing.
iii) Recuperación de sólidos a partir de gases:
   — Scrubbing.

1.2.5.2. Procesos de recuperación a partir de líquidos

i) Recuperación de gases a partir de líquidos:
   — Coalescencia.
   — Agotamiento.
   — Destilación súbita.
ii) Recuperación de líquidos a partir de líquidos:
   — Adsorción.
   — Destilación.
   — Extracción.
   — Intercambio iónico.
   — Permeación.
   — Precipitación de disolvente.
   — Agotamiento.
   — Ósmosis inversa.
   — Ultrafiltración.
iii) Recuperación de sólidos a partir de líquidos:
   — Cristalización.
   — Secado.
   — Evaporación.
   — Microfiltración.
   — Ultrafiltración.

1.2.5.3. Procesos de recuperación a partir de sólidos

i) Recuperación de gases a partir de sólidos:
   — Agotamiento de sólidos o desadsorción de sólidos.
ii) Recuperación de líquidos a partir de sólidos:
   — Secado.
   — Evaporación.
   — Extracción.
   — Agotamiento o desabsorción.

1.3. Operaciones de separación: definiciones

Absorción

Separación de uno o varios de los componentes de una mezcla gaseosa mediante un disolvente líquido de distinta naturaleza a la misma.

Por ejemplo, la separación del SO_2, CO_2, NH_3, etc. de una mezcla gaseosa mediante agua u otro disolvente adecuado; la separación de hidrocarburos aromáticos de gases mediante aceites minerales, etc.

Desabsorción o agotamiento

Separación de uno o varios de los componentes de una mezcla líquida mediante un gas o vapor ajeno a la misma.

Puede considerarse como la operación inversa de la absorción.

Como ejemplos tenemos entre otros la recuperación del SO_2, CO_2, NH_3, etc. absorbidos mediante vapor de agua; la separación de los hidrocarburos ligeros de una nafta, etc.

Deshumidificación del aire

Separación parcial del vapor de agua contenido en un aire húmedo mediante agua a temperatura suficientemente baja.

La incorporación de vapor de agua a un aire de humedad reducida mediante agua a temperatura suficientemente elevada, no constituye la operación de separación inversa, pero sí el fundamento de dos importantes operaciones básicas: humidificación del aire y enfriamiento del agua, que juntamente con la operación de separación que se considera, se engloban bajo el nombre común de operaciones de interacción aire-agua.

Rectificación

Separación de uno o varios de los componentes de una mezcla líquida o gaseosa mediante la acción de un vapor o líquido generados respectivamente por calefacción o enfriamiento de la mezcla original.

A modo de ejemplo tenemos la separación de un crudo de petróleo en las fracciones siguientes: gases ligeros (14 °C); gasolina (40-60 °C); nafta (60-200 °C); queroseno (200-260 °C); gas-oil (260-300 °C) y crudo reducido (>300 °C).

Evaporación

Separación de una mezcla líquida mediante un vapor generado a partir de la misma por ebullición, y que contiene los componentes más volátiles de aquella, o lo que es equivalente, la con-

centración de disoluciones por ebullición. Por ejemplo, la concentración de disoluciones salinas, de sosa o potasa cáusticas, de ácido sulfúrico diluido, etc.

La condensación no se considera normalmente como la operación inversa de la evaporación, pero es de gran interés para la calefacción de evaporadores, calderas, etc. debido a la liberación del calor latente que tiene lugar en dicha operación.

Extracción líquido-líquido

Separación de uno o varios de los componentes de una mezcla líquida mediante un disolvente inmiscible en ella y de distinta naturaleza a la misma. Por ejemplo, la recuperación de hidrocarburos aromáticos de una nafta reformada catalíticamente con un disolvente selectivo; el deparafinado de aceites lubricantes mediante propano líquido, etc.

Adsorción sólido-líquido

Separación de uno o varios de los componentes de una mezcla líquida mediante un sólido adsorbente ajeno a la misma. Por ejemplo, la decoloración de jarabes, mediante carbones vegetales o arcillas; la retención de productos de fisión activos mediante adsorbentes específicos, etc.

Desadsorción sólido-líquido

Separación de uno o varios de los componentes adsorbidos sobre un sólido mediante un disolvente adecuado. Por ejemplo, la recuperación de sustancias adsorbidas valiosas; la recuperación de los adsorbentes para su reutilización posterior, etc.

Intercambio iónico

Separación de uno o algunos de los iones de una disolución líquida mediante un sólido con capacidad de intercambio de ciertos iones con aquellos. Por ejemplo, la recuperación de iones radiactivos de líquidos residuales de la industria nuclear; la desmineralización de aguas, etc.

Lixiviación o extracción sólido-líquido

Separación de uno o varios de los componentes de una mezcla sólida mediante un disolvente líquido ajeno a la misma. Por ejemplo, la extracción de aceites de semillas vegetales mediante disolventes específicos; la obtención de disoluciones de taninos para la industria de curtidos; etc.

Cristalización

Separación de uno o varios de los componentes de una disolución líquida o fundido por contacto con la fase sólida generada a partir de aquella. Por ejemplo, la separación de cristales de cualquier sal disuelta o mezcla fundida.

Adsorción sólido-gas

Separación de uno a varios de los componentes de una mezcla gaseosa mediante un sólido de naturaleza distinta a la misma. Por ejemplo, la desecación, purificación y recuperación de gases mediante carbones vegetales, zeolitas, etc; la recuperación de los vapores de disolventes valiosos mediante adsorbentes específicos, etc.

Desadsorción sólido-gas

Separación de una o varias de las sustancias adsorbidas sobre un sólido mediante un vapor o gas de naturaleza distinta al mismo. Por ejemplo, la recuperación de los vapores de disolventes valiosos adsorbidos sobre carbones vegetales mediante vapor de agua, etc.

Sublimación

Separación de uno a varios de los componentes de una mezcla sólida por paso directo al estado de vapor de algunos de ellos mediante calefacción en el seno de una corriente gaseosa (frecuentemente aire), ajena a aquel. Por ejemplo, la separación del yodo contenido en las algas marinas.

La condensación directamente al estado sólido, constituye la operación inversa, resultando de interés para la purificación de ciertos elementos como el fósforo y el azufre.

Desecación, o secado

Separación de un líquido que impregna un sólido, mediante un gas (normalmente aire), ajeno al mismo. Por ejemplo, el secado de productos alimenticios, de tejidos, papel, etc.

2 Equilibrio entre fases

2.1. Introducción

2.2. Condiciones termodinámicas para el equilibrio entre fases

2.3. Diagramas de equilibrio
- 2.3.1. Mezclas binarias
  - 2.3.1.1. Sistemas vapor-líquido
  - 2.3.1.2. Sistemas gas-líquido
  - 2.3.1.3. Sistemas líquido-sólido
- 2.3.2. Diagramas de solubilidad
- 2.3.3. Diagramas de adsorción
- 2.3.4. Sistemas gas-sólido
- 2.3.5. Mezclas ternarias
  - 2.3.5.1.Sistemas líquido-líquido

2.1. Introducción

Los datos de equilibrio entre fases son indispensables para el cálculo y diseño de aparatos donde desarrollar las operaciones de transferencia de materia entre ellas. El número y complejidad de las mezclas que pueden presentarse es tan grande que difícilmente se encontrarán los datos experimentales en la bibliografía, debiéndose recurrir en numerosas ocasiones a su predicción teórica.

A continuación pasamos a considerar muy brevemente y como recordatorio las condiciones termodinámicas para el equilibrio entre fases y los diagramas de equilibrio.

2.2. Condiciones termodinámicas para el equilibrio entre fases

Quedan expresadas en las siguientes ecuaciones:

$$T^I = T^{II} \quad ; \quad P^I = P^{II} \quad ; \quad \mu_i^I = \mu_i^{II} \ (i = 1, 2, ..., N) \qquad [2.1]$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \mu_i}\right)_{T, P, N_{j \neq i}} \qquad [2.2]$$

donde:

T y P = Temperatura y presión en la fase.
G = Entalpía libre de Gibbs; $G = H - T \cdot S$.
H = Entalpía; S: entropía.
μ_i = Potencial químico del componente i.
I, II = Fases.

2.3. Diagramas de equilibrio

Solo tienen verdadero interés si se trata de mezclas binarias en los casos siguientes:

— Sistemas vapor-líquido.
— Sistemas líquido-líquido.
— Sistemas gas-sólido.

y si se trata de mezclas ternarias en los sistemas líquido-líquido.

En un sistema en equilibrio se define la *selectividad relativa* del componente i al componente j, α_{ij}, por la siguiente expresión:

$$\text{Selectividad relativa:} \quad \alpha_{ij} = \frac{k_i}{k_j} = \frac{\dfrac{y_i}{x_i}}{\dfrac{y_j}{x_j}} = \frac{y_i \cdot x_j}{y_j \cdot x_i} \qquad [2.3]$$

donde:

k_i, k_j = Razones de equilibrio o constantes de equilibrio para los componentes i y j respectivamente.
y_i, x_i = Son las fracciones molares del componente i en una fase y otra, respectivamente.

Para sistemas vapor-líquido, α_{ij} recibe el nombre de *volatilidad relativa* del componente i al componente j.

2.3.1. Mezclas binarias

2.3.1.1. Sistemas vapor-líquido

Para estos sistemas la volatilidad relativa se puede expresar como sigue:

$$\alpha_{ij} = \frac{\dfrac{y_i}{x_i}}{\dfrac{y_j}{x_j}} \quad \therefore \quad \alpha = \frac{y}{(1-y)} \frac{(1-x)}{x} \qquad [2.4]$$

donde y representa la fracción molar del componente más volátil en la fase gaseosa, y x la correspondiente también del componente más volátil en la fase líquida.

A continuación se dan las representaciones gráficas genéricas de los datos de equilibrio para mezclas binarias, agrupadas según tipo:

Tipo 1: Mezclas ideales

En la Figura 2.1 se representa para el caso de mezclas con comportamiento ideal: a) En diagrama isobárico, temperatura T, frente a composición x, y a presión total P = cte; y b) En diagrama isobárico, composición y de la fase gaseosa frente a, x, de la fase líquida, las correspondientes líneas de: vapor, de líquido, y la de distribución de equilibrio respectivamente.

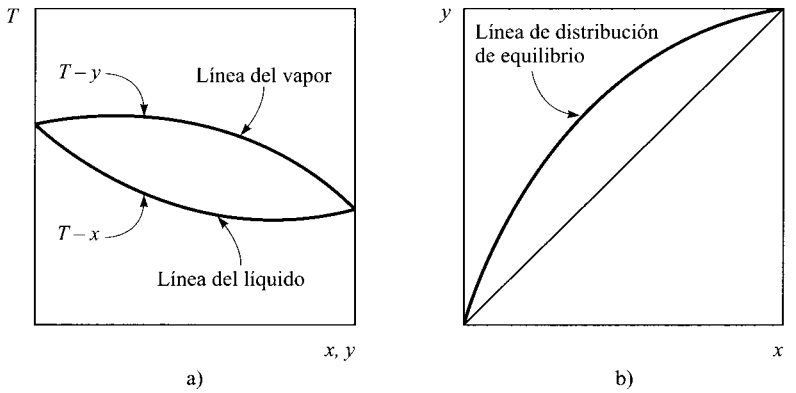


Figura 2.1. Representación gráfica de los diagramas de equilibrio para una mezcla con comportamiento ideal.

Tipo 2: Mezclas reales sin azeótropo

En la Figura 2.2 se representan datos de equilibrio para sistemas con comportamiento similar al caso particular del sistema metanol-agua: a) En diagrama isobárico, la línea del líquido: T frente a x; y la línea del vapor: T frente a y; b) En diagrama isobárico de distribución, la línea de equilibrio: y frente a x.

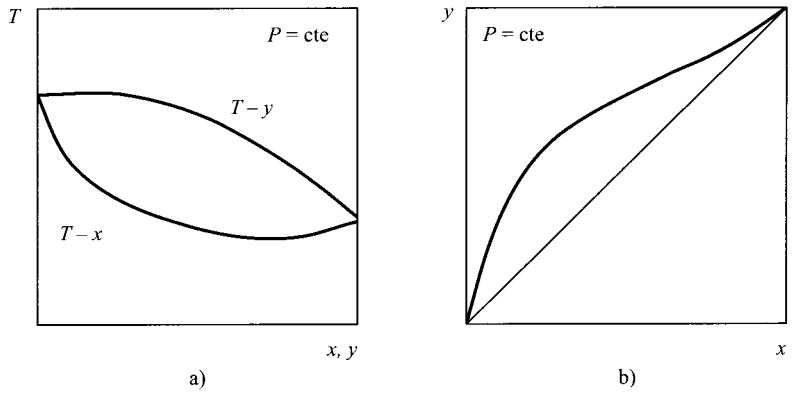


Figura 2.2. Representación gráfica de los diagramas de equilibrio para una mezcla con comportamiento real similar al del sistema metanol-agua.

En la Figura 2.3 se representan datos de equilibrio para sistemas con un comportamiento similar al sistema cloroformo-benceno: a) Línea de líquido: $T - x$, y línea de vapor: $T - y$; y b) Línea de distribución, de equilibrio: $y - x$.

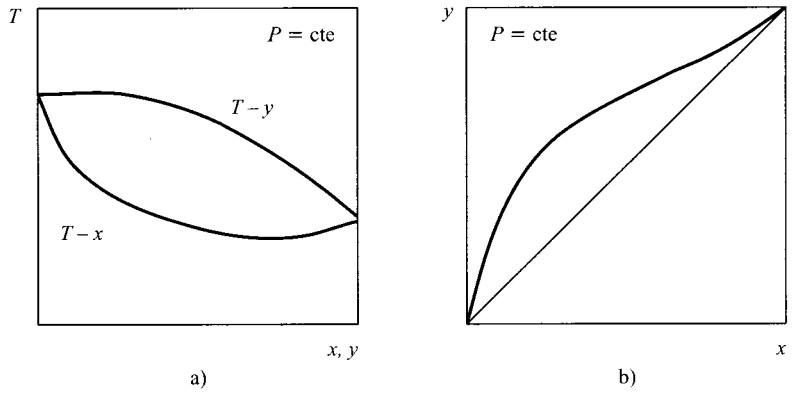


Figura 2.3. Representación gráfica de los diagramas de equilibrio para una mezcla con comportamiento real similar al del sistema cloroformo-benceno.

Tipo 3: Mezclas reales con azeótropo de mínimo punto de ebullición

En la Figura 2.4 se representan datos de equilibrio para sistemas que presentan un comportamiento similar al caso particular del sistema etanol-agua: a) Línea de líquido: $T - x$; y línea de vapor: $T - y$; y b) Línea de distribución de equilibrio y frente a x. Puede observarse la existencia de un azeótropo con punto de ebullición mínimo.

Tipo 4: Mezclas reales con azeótropo de máximo punto de ebullición

En la Figura 2.5 se representan datos de equilibrio para sistemas con comportamiento similar al caso particular del sistema acetona-cloroformo: a) Línea de líquido: $T - x$, y línea de vapor: $T - y$; y b) Línea de distribución de equilibrio: $y - x$. Puede observarse la existencia de un azeótropo con punto de ebullición máximo.

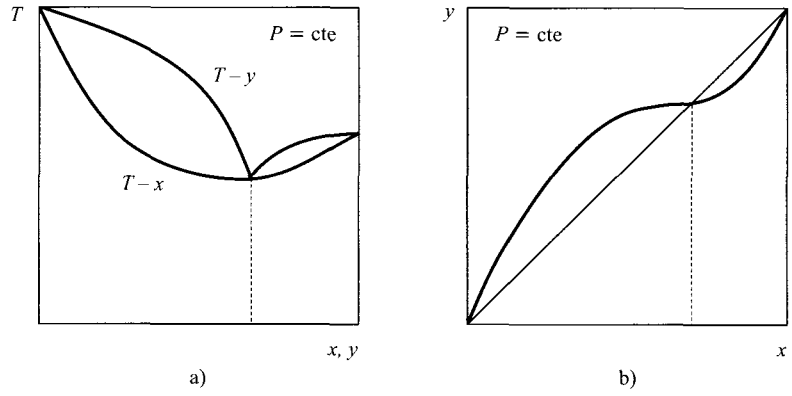


Figura 2.4. Representación gráfica de los diagramas de equilibrio para una mezcla que presenta azeótropo de mínimo punto de ebullición similar al caso etanol-agua.

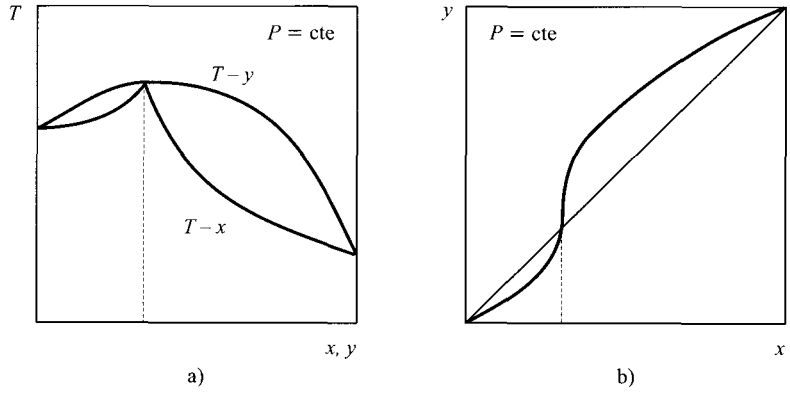


Figura 2.5. Representación gráfica de los diagramas de equilibrio para una mezcla que presenta azeótropo de máximo punto de ebullición similar al caso acetona-cloroformo.

Tipo 5: Mezclas parcialmente miscibles con azeótropo

En la Figura 2.6 se representan datos de equilibrio para sistemas con comportamiento similar al caso particular del sistema óxido de propileno-agua: a) Línea de líquido: $T - x$, y línea de vapor $T - y$; y b) Línea de distribución de equilibrio: $y - x$.

Puede observarse la existencia de las siguientes regiones:

— Una de existencia de una única fase vapor.
— Dos de existencia de una única fase líquida.
— Dos de coexistencia de dos fases: Líquida (L) y vapor (V).
— Una de coexistencia de dos fases líquidas, por debajo de la temperatura azeotrópica.

Tipo 6: Mezclas parcialmente miscibles sin azeótropo

En la Figura 2.7 se representan datos de equilibrio para sistemas con comportamiento similar al caso particular del sistema *n*-butanol-agua: a) Línea de líquido: $T - x$, y línea de vapor $T - y$; y b) Línea de distribución de equilibrio: $y - x$.

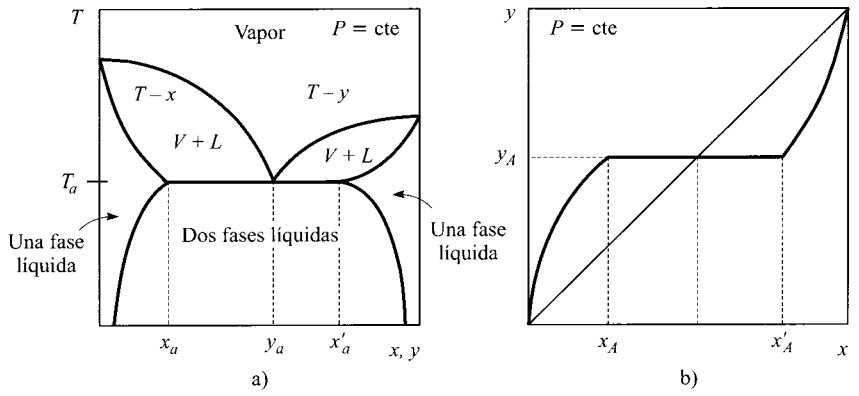


Figura 2.6. Representación gráfica de los diagramas de equilibrio para una mezcla parcialmente miscible con azeótropo similar al caso de la mezcla óxido de propileno-agua.

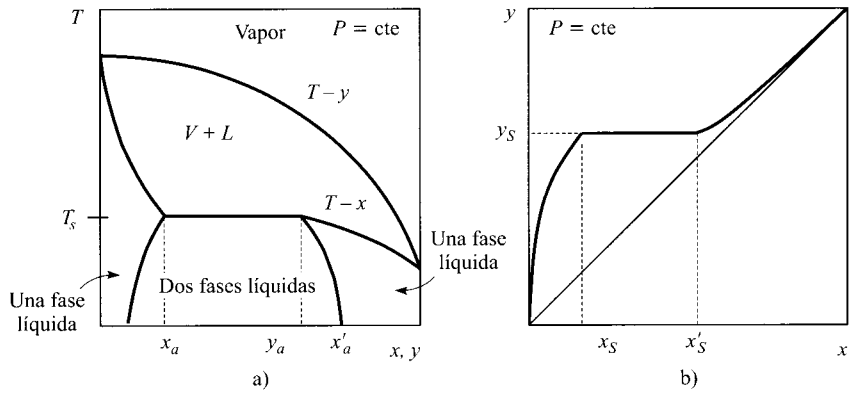


Figura 2.7. Representación gráfica de los diagramas de equilibrio para una mezcla parcialmente miscible sin azeótropo similar al caso de la mezcla *n*-butanol-agua.

Puede observarse la existencia de las siguientes regiones:

— Una de existencia de una única fase vapor.
— Dos de existencia de una única fase líquida.
— Una de coexistencia de una fase líquida (L) y de otra vapor (V).
— Una de coexistencia de dos fases líquidas.

2.3.1.2. Sistemas gas-líquido

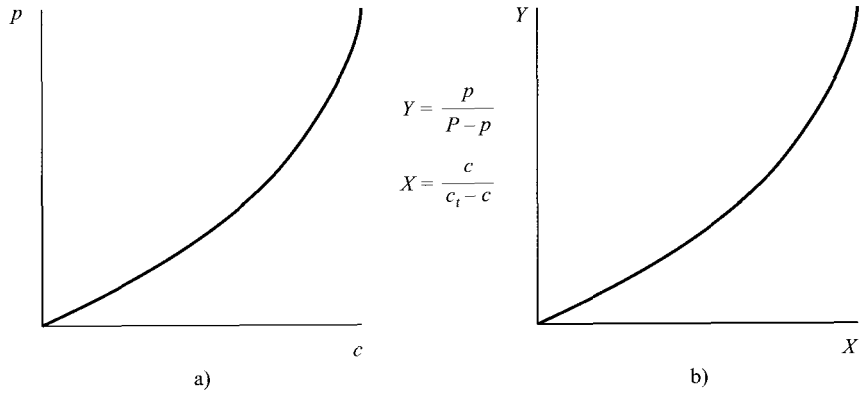
A modo de ejemplo en la Figura 2.8 se representan: a) En diagrama presión(p)-composición(c), o b) En diagrama razón molar Y en fase gaseosa-razón molar X en fase líquida, la línea de equilibrio para el componente transferible desde la fase gaseosa a la fase líquida.

En el caso de que se cumpla la ley de Henry, esta variación sería lineal:

$$p = H \cdot c$$

donde:

H = es la constante de Henry.



donde:

Y = Razón molar en la fase gaseosa.
X = Razón molar en la fase líquida.
p = Presión parcial.
P = Presión total.
c = Concentración molar.
c_t = Concentración molar total.

Figura 2.8. Representación gráfica: a) En diagrama $p - c$; y b) En diagrama: $Y - X$; de la línea de equilibrio para el componente transferible desde la fase gaseosa a la fase líquida.

2.3.1.3. Sistemas líquido-sólido

Los diagramas de equilibrio de estos sistemas de interés práctico son los isobáricos temperatura-composición. ($T - x$, y).

A modo de ejemplo se representan a continuación, distintos tipos de diagramas para mezclas binarias:

Tipo 1: Mezclas ideales

En la Figura 2.9 se representa para el caso de mezclas de dos componentes A y B con comportamiento ideal de: Línea de líquido; $T - y$, y línea de sólido: $T - x$.

Pueden apreciarse las siguientes regiones:

— Una de existencia de una única fase líquida.
— Una de coexistencia de una fase líquida (L), y otra sólida (S).
— Una de existencia de una única fase sólida.

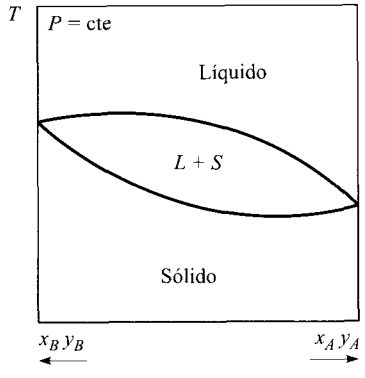


Figura 2.9. Representación gráfica para el caso de mezclas de dos componentes A y B, con comportamiento ideal: Línea de líquido: $T - y$, y línea de sólido: $T - x$.

Tipo 2: Mezclas reales sin eutéctico

En la Figura 2.10 se representa para el caso de mezcla de dos componentes A y B con comportamiento real sin eutéctico: Línea de líquido: $T - y$, y línea de sólido: $T - x$

Pueden apreciarse las siguientes regiones:

— Una de existencia de una única fase líquida.
— Una de coexistencia de una fase líquida (L), y otra sólida (S).
— Una de existencia de una única fase sólida.

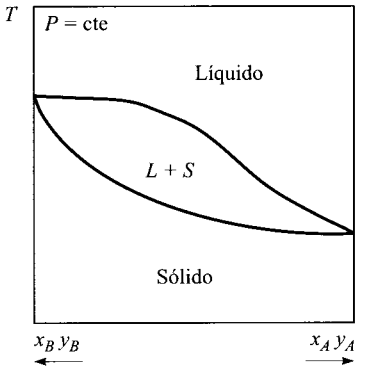


Figura 2.10. Representación gráfica para el caso de mezcla de dos componentes A y B con comportamiento real sin eutéctico: Línea de líquido: $T - y$, y línea de sólido: $T - x$.

Tipo 3: Mezclas reales con eutéctico

En la Figura 2.11 se representa para el caso de mezcla de dos componentes A y B con comportamiento real y formación de eutéctico: Línea de líquido: $T - y$, y línea de sólido: $T - x$. En el mismo pueden observarse las siguientes regiones:

— Una de existencia de una única fase líquida.
— Dos de coexistencia de una fase líquida más otra fase sólida rica en B, y de una fase líquida y otra sólida rica en A.

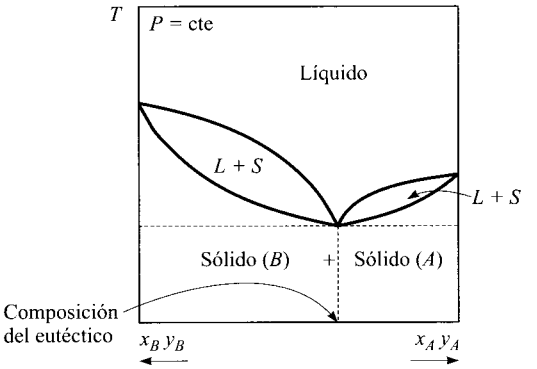


Figura 2.11. Representación gráfica de mezclas reales con eutéctico de: Línea de líquido: $T - y$, y línea de sólido: $T - x$.

— Una región por debajo del eutéctico constituida por cristales de sólido rico en B y cristales de sólido rico en A; mientras que por encima del eutéctico y por debajo de la línea de sólido habrán cristales ricos en (B) o ricos en (A), conformados diferentemente a los correspondientes del eutéctico.

Tipo 4: Mezclas reales con compuesto binario

En la Figura 2.12 se representa el caso de mezclas reales con un compuesto binario (A_mB_n): Línea de líquido: $T - y$, y línea de sólido: $T - x$. En la misma pueden observarse las siguientes regiones:

— De existencia de una única fase líquida (L).
— De coexistencia de las dos fases sólida y líquida: $L + S$.
— De una fase sólida rica en componente B, sólido ($B + A_mB_n$) y otra rica en componente A, sólido ($B + A_mB_n$).

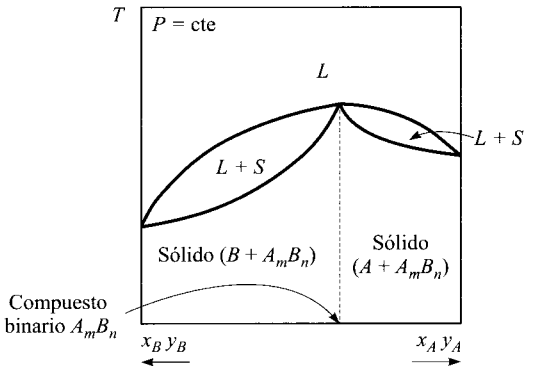


Figura 2.12. Representación gráfica para el caso de mezclas reales con compuesto binario A_mB_n: Línea de líquido: $T - y$, y línea de sólido: $T - x$.

Tipo 5: Mezclas con eutéctico y fase sólida parcialmente miscible

En la Figura 2.13 se representa para el caso de mezclas con eutéctico y fase sólida parcialmente miscible: Línea de líquido: $T - y$, y línea de sólido: $T - x$. En el mismo pueden observarse las siguientes regiones:

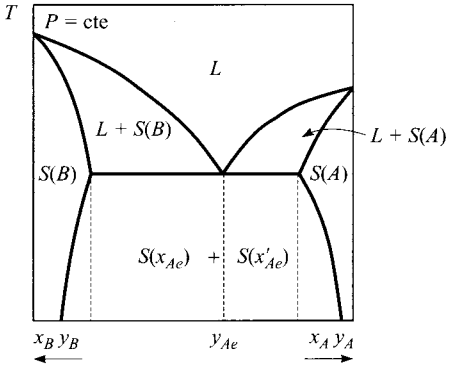


Figura 2.13. Representación gráfica para el caso de mezclas con eutéctico y fase sólida parcialmente miscible: Línea de líquido: $T - y$, y línea de sólido: $T - x$.

— De existencia de una única fase líquida (L).
— De existencia de una fase sólida rica en B, $S(B)$ y de otra rica en A, $S(A)$.
— De coexistencia de dos fases líquida y sólida: $L + S(B)$ y $L + S(A)$.
— De dos fases sólidas por debajo del eutéctico: $S(x_{Ae})$ y $S(x'_{Ae})$, constituidas por cristales unos más ricos en A y otros más ricos en B.

Tipo 6: Mezclas con eutéctico y fases sólidas insolubles

En la Figura 2.14 se representa para el caso de mezclas con eutéctico y fases sólidas insolubles: Línea de líquido: $T - y$, y línea de sólido: $T - x$. En la misma pueden observarse las siguientes regiones:

— De existencia de una única fase líquida: L.
— De coexistencia de una fase líquida y otra sólida a base de cristales del componente B, a la izquierda del eutéctico y de una fase líquida y otra sólida a base de cristales de componente A, a la derecha del eutéctico.
— De coexistencia de cristales de componente B y de componente A, por debajo de la temperatura del eutéctico.

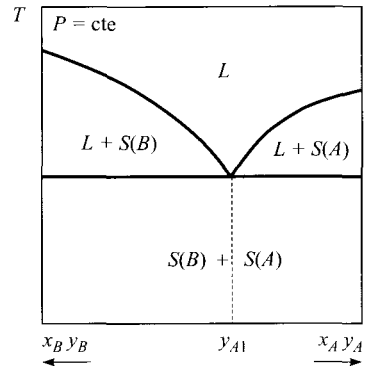


Figura 2.14. Representación gráfica para el caso de mezclas con eutéctico y fases sólidas insolubles: Línea de líquido: $T - y$, y línea de sólido: $T - x$.

Tipo 7: Mezclas con compuesto binario, eutécticos y fases sólidas parcialmente miscibles

En la Figura 2.15, se representa para el caso de mezclas con compuesto binario, eutécticos y fases sólidas parcialmente miscibles: Línea de líquido: $T - y$, y línea de sólido: $T - x$. En la misma, pueden observarse las siguientes regiones:

— De existencia de una fase líquida: L.
— De coexistencia de una fase líquida y otra sólida:

$$L + S(B), \quad L + S(A_mB_n), \quad L + S(A)$$

— De existencia de una sola fase sólida: $S(B)$, $S(A_mB_n)$, $S(A)$.
— De existencia de cristales de eutéctico: Sólido $(B + A_mB_n)$ y Sólido $(A + A_mB_n)$.

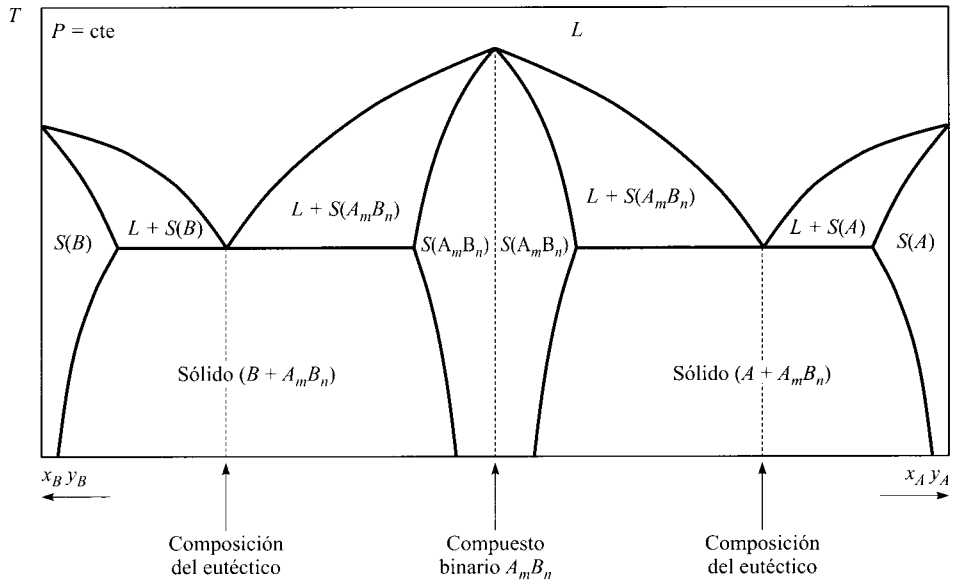


Figura 2.15. Representación gráfica para el caso de mezclas con compuesto binario, eutécticos y fases sólidas parcialmente miscibles de: Línea de líquido: $T - y$, y línea de sólido: $T - x$.

2.3.2. Diagramas de solubilidad

Estos diagramas de equilibrio se refieren a mezclas binarias compuesto-disolvente. Constituyen porciones mas o menos extensas de algunos de los diagramas de equilibrio líquido-sólido indicados, en los que solo aparece la curva correspondiente a la fase líquida.

En la Figura 2.16 se representan tres ejemplos sencillos en diagrama temperatura frente a concentración: $T - x$, de tres curvas de solubilidad: 1) La solubilidad aumenta con la temperatura; 2) La solubilidad apenas varía con la temperatura; y 3) La solubilidad disminuye con la temperatura.

Donde:

x = Fracción molar o másica de soluto.

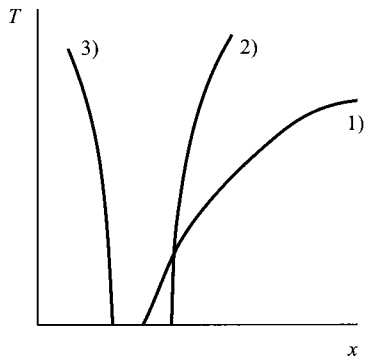


Figura 2.16. Representación gráfica en diagrama temperatura frente a concentración: $T - x$, de tres curvas de solubilidad: 1) La solubilidad aumenta con la temperatura. 2) La solubilidad apenas varía con la temperatura. 3) La solubilidad disminuye con la temperatura.

En la Figura 2.17 se representa un sistema más complejo, como puede ser el correspondiente a $MgSO_4$-H_2O, en un diagrama de temperatura frente a composición.

En el mismo pueden observarse las diferentes regiones que lo componen:

— De existencia única de la disolución de $MgSO_4$ en H_2O.
— De coexistencia de la disolución y de cristales de $MgSO_4 \cdot H_2O$.
— De coexistencia de la disolución y de cristales de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.
— De coexistencia de la disolución y de cristales de $MgSO_4 \cdot 6H_2O$.
— De coexistencia de la disolución y de cristales de $MgSO_4 \cdot 12H_2O$.
— De coexistencia de cristales de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ y $MgSO_4$.
— De coexistencia de cristales de hielo y $MgSO_4 \cdot 12H_2O$.
— De coexistencia de cristales de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ y $MgSO_4$.

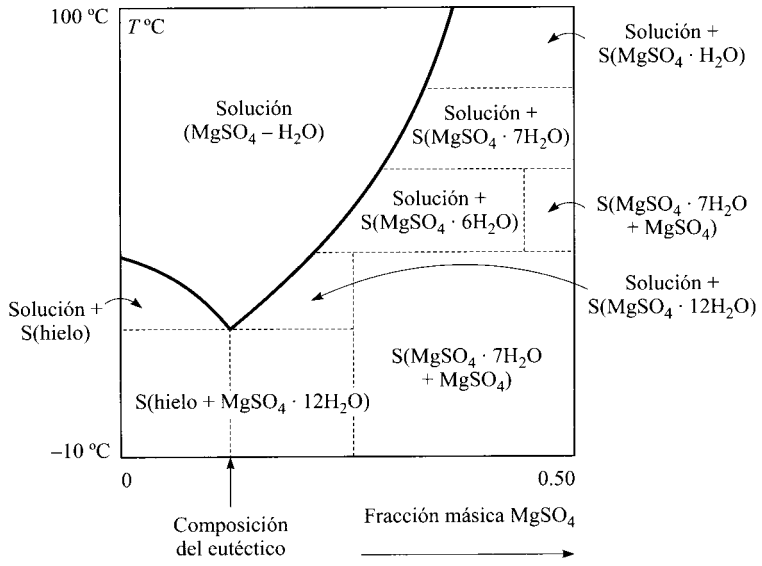


Figura 2.17. Representación gráfica en diagrama temperatura-composición del diagrama de equilibrio para el sistema $MgSO_4$-H_2O.

2.3.3. Diagramas de adsorción

Se refieren estos diagramas de equilibrio a la adsorción física de un compuesto líquido por una superficie sólida.

En la Figura 2.18 se representa gráficamente en diagrama concentración de adsorbato en adsorbente frente a concentración de compuesto adsorbible en fase líquida: q frente a c, donde:

q = Moles de adsorbato/moles de adsorbente.

c = Moles de adsorbible/moles de disolución.

Téngase en cuenta que el componente adsorbible en la disolución, una vez transferido a la superficie del adsorbente, se retiene en la misma como adsorbato.

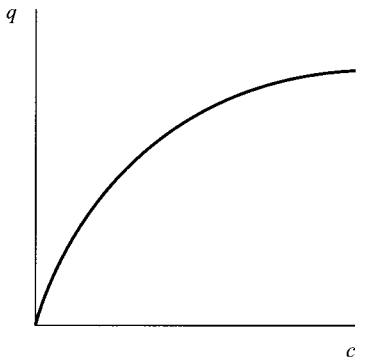


Figura 2.18. Representación gráfica en diagrama: $q - c$, de una línea de equilibrio o isoterma de adsorción, para un sistema líquido-sólido.

2.3.4. Sistemas gas-sólido

Los diagramas de equilibrio se refieren a la adsorción física de un compuesto gaseoso por una superficie sólida. Normalmente el primero va diluido por un gas portador no adsorbible, a temperatura muy superior a la crítica.

— La concentración de componente adsorbible, en el gas, se expresa por su presión parcial p (mmHg).

— Su concentración en el sólido, q, por volumen o masa del mismo retenido por unidad de masa del sólido (centímetros cúbicos en condiciones normales, mol gramo, o gramos por gramo de adsorbente).

En la Figura 2.19 se representan distintos tipos de isotermas de adsorción establecidas por Brunauer y *col.*:

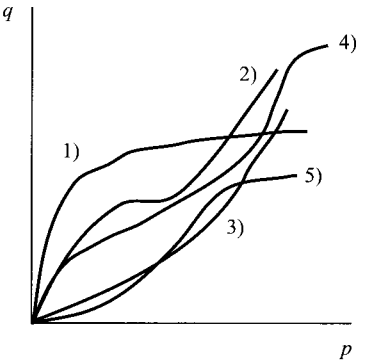


Figura 2.19. Representación gráfica en diagrama: $q - p$, de distintos tipos de isotermas de adsorción para sistemas gas-sólido: 1) Favorable para la adsorción; 2), 4) y 5) Presentan uno o dos puntos de inflexión; y 3) Desfavorable para la adsorción.

$$q = \frac{\text{mol } g}{g \text{ adsorbente}} \quad ; \quad p = \text{mm Hg}$$

1) De lecho monomolecular, favorable para el fenómeno directo de la adsorción y desfavorable para su inverso de desadsorción.
2) De lecho multicapa, presenta un punto de inflexión.
3) De lecho multicapa, desfavorable para la adsorción y favorable para la desadsorción.
4) De lecho multicapa, y condensación en el poro, presenta dos puntos de inflexión.
5) De lecho multicapa y condensación en el poro, presenta dos puntos de inflexión.

2.3.5. Mezclas ternarias

2.3.5.1. Sistemas líquido-líquido

Se caracterizan por disponer de tres componentes:

Portador (B), Transferible (C) y Disolvente (S)

y se pueden estudiar en diagramas triangulares: rectangulares o equiláteros, cuyos datos se representan en los mismos en condiciones de temperatura y presión constantes.

En la representación en diagrama triangular rectangular cada vértice representará:

C: Componente más valioso de la mezcla binaria a separar, en estado puro.
B: Segundo componente de la mezcla binaria a separar, en estado puro.
S: Disolvente que se utilice, en estado puro.

y su disposición sería como se indica en la Figura 2.20

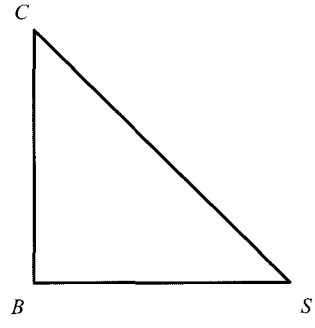


Figura 2.20. Diagrama triangular rectangular: C Componente transferible puro; B Ídem portador, puro; S Ídem disolvente, puro. Ordenada: Concentraciones (fracciones molares o másicas) de componente C en fase extracto (y), y en fase refinado (x). Abcisa: Concentraciones (fracciones molares o másicas) de componente disolvente (S) en fase extracto (y_S) y en fase refinado (x_S)

Las concentraciones del componente B que no se representan (y_B, x_B) se hallarán siempre por diferencia a la unidad, ya que las concentraciones de ambas fases en sus tres componentes expresadas como fracciones molares o másicas, suman la unidad.

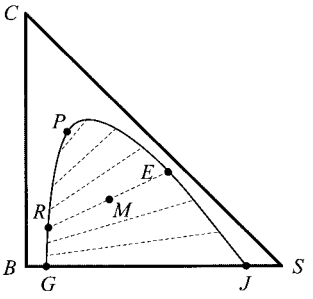
Solo las mezclas ternarias resultantes de añadir disolvente S a la mezcla binaria de B y C, que se desdoblen en dos fases, constituirán sistemas líquido-líquido útiles en las operaciones de extracción.

A modo de ejemplo se representan a continuación, distintos tipos de diagramas para mezclas ternarias:

Tipo 1: Solamente dos de los tres componentes son parcialmente miscibles

En la Figura 2.21 se representa este caso en el que:

Componentes *C-B* y *C-S*, son totalmente miscibles.
Componentes *B-S*, parcialmente miscibles.



G y *J*: Soluciones saturadas del sistema binario *B-S*.
Curva *GPJ* (binodal): Representa las soluciones saturadas.
Espacio exterior: Mezclas homogéneas unifásicas.
Espacio interior: Dos fases líquidas inmiscibles.

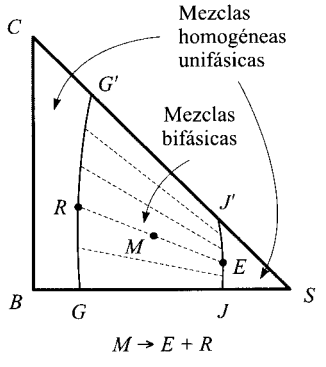
Figura 2.21. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular de un sistema tipo 1: *M*, punto mezcla de composición global que formará dos fases inmiscibles. *E* (extracto, rica en disolvente) y *R* (refinado, pobre en disolvente). Segmento $\overline{RME}$, recta de reparto que conecta las fases extracto y refinado en equilibrio. *P*, punto singular o de conjunción, en donde se desvanecen las rectas de reparto.

Hay que hacer notar que en general, con la variación de temperatura, aun manteniendo constante la presión, varían en cada sistema tanto las curvas de solubilidad como las rectas de reparto.

Tipo 2: Dos pares de componentes son parcialmente miscibles

En la Figura 2.22 se representa este caso en el que se verifica que:

B y *C*: Miscibles en todas proporciones.
C y *S*: Parcialmente miscibles.
B y *S*: Parcialmente miscibles.



G y *J*: Soluciones saturadas del sistema binario *B-S*.
G' y *J'*: Ídem del sistema binario *C-S*.
G-G': Soluciones saturadas de refinados.
J-J': Soluciones saturadas de extractos.

Figura 2.22. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular de un sistema tipo 2: *M*, punto mezcla, de composición global que formaría dos fases inmiscibles. *E* (extracto, rica en disolvente) y *R* (refinado, pobre en disolvente). Segmento $\overline{RME}$, recta de reparto que conecta los puntos representativos de las fases extracto y refinado.

En la Figura 2.23 se representa para el caso siguiente:

C-S: Parcialmente miscible.
B-S: Parcialmente miscible.

y en donde puede apreciarse la existencia de dos curvas binodales: *GPJ* y *G'P'J'*.

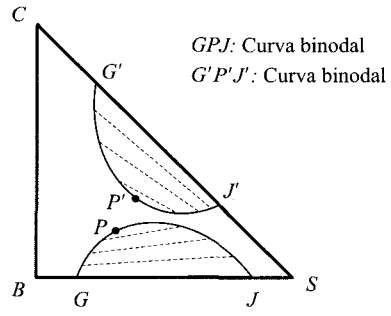


Figura 2.23. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular de los datos de equilibrio para un sistema de tipo 2: *P* y *P'* son los puntos de conjunción o nodales de las dos curvas binodales que presenta el sistema.

Tipo 3: Los tres pares de componentes son parcialmente miscibles (carecen de interés en las operaciones de extracción)

En la Figura 2.24 se representa este caso, carente de interés para las operaciones de extracción en el que se verifica que los tres sistemas *B-C*, *B-S* y *C-S* son parcialmente miscibles y dispone de tres curvas binodales con los puntos de conjunción *P*, *P'* y *P''* respectivamente.

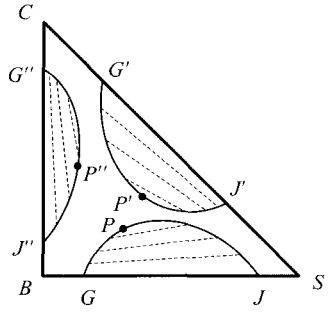


Figura 2.24. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular de un sistema tipo 3. Se puede observar la existencia de tres puntos de conjunción: *P*, *P'* y *P''*.

En la Figura 2.25 se representa otro caso también carente de interés para las operaciones de extracción, en el que se verifica que los tres sistemas:

B-C, *B-S* y *C-S* son parcialmente miscibles.

Y presenta: una región trifásica: *MNK* y tres regiones bifásicas: *GKNJ*, *G'MNJ'*, *G''MKJ''*, y tres regiones monofásicas: *J''BGK*, *JNJ'S* y *G'MG''C*.

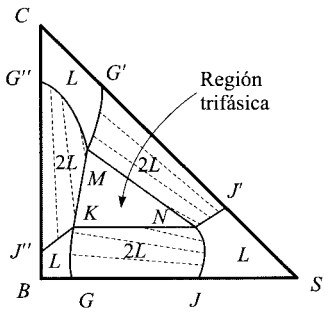


Figura 2.25. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular de un sistema tipo 3 con presencia de región trifásica.

Cualquier mezcla representativa de un punto interior de la región *KMN*, se desdoblará siempre en 3 fases representadas por los puntos *K*, *M* y *N*.

3 Datos entálpicos

3.1. Entalpías molares de los compuestos puros

3.2. Entalpía molar de una mezcla

3.3. Entalpía molar parcial de una mezcla
- 3.3.1. *Entalpía molar de una mezcla gaseosa*
- 3.3.2. Entalpía molar de una mezcla líquida
- 3.3.3. Entalpía molar de una mezcla adsorbida
  - 3.3.3.1. Mezcla adsorbida procedente de una fase gaseosa
  - 3.3.3.2. Mezcla adsorbida procedente de una mezcla líquida

3.4. Diagramas entálpicos de mezclas binarias
- 3.4.1. Sistemas *líquido-vapor*: *H-y*, *h-x*
- 3.4.2. Sistemas líquido-sólido
- 3.4.3. Disoluciones de un solo componente

3.1. Entalpías molares de los compuestos puros

Se pueden determinar a través de:

1. Datos experimentales.
2. Cálculo termodinámico.

Representamos por:

H^0 = Entalpía molar de un fluido puro a una temperatura.

H^* = Entalpía molar de un fluido puro en estado ideal a igual temperatura.

Se puede llegar a la ecuación siguiente:

$$\frac{H^* - H^0}{T_c} = \left[RT_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} \right]_T \qquad [3.1]$$

donde:

T_c = Temperatura crítica.

T_r = Temperatura reducida.

P_r = Presión reducida.

z = Factor de compresibilidad, que es una función de la presión reducida P_r y de la temperatura reducida T_r tal como se indica a continuación:

$$z = f(P_r, T_r) \qquad [3.2]$$

La ecuación de estado de un gas real en función del factor de compresibilidad quedaría en la forma:

$$P \cdot V = zRT \quad \therefore \quad V = \frac{zRT}{P} \qquad [3.3]$$

donde:

P = Presión.

V = Volumen molar.

R = Constante de gases.

T = Temperatura.

Para la extrapolación de datos experimentales:

$$\text{Conocido } H_1^0 \text{ a } \begin{cases} P_1 \\ T_1 \end{cases} \Rightarrow H_2^0 \text{ a } \begin{cases} P_2 \\ T_2 \end{cases}$$

Se opera de la forma siguiente:

Se buscan en las tablas H_{T-1}^0 y H_{T-2}^0, correspondientes a las condiciones reducidas:

$$H_{T-1}^0(P_{r1}, T_{r1}) \quad ; \quad H_{T-2}^0(P_{r2}, T_{r2})$$

y se aplica la siguiente expresión:

$$H_2^0 = H_1^0 \left(\frac{H_{T-2}^0}{H_{T-1}^0} \right) \qquad [3.4]$$

3.2. Entalpía molar de una mezcla

Viene expresada por la siguiente relación:

$$H_{P,T} = \sum_i \bar{H}_{i_{P,T}} \frac{N_i}{N_t} = \sum_i \bar{H}_{i_{P,T}} x_i \qquad [3.5]$$

donde:

$\bar{H}_{i_{P,T}}$ = Entalpía molar parcial del componente i de la mezcla, a P y T, que viene dada por la siguiente expresión:

$$\bar{H}_{i_{P,T}} = H^0_{i_{P,T}} + (\bar{H}_i - H^0_i)_{P,T,x_i} = H^0_{i_{P,T}} + \Delta\bar{H}_{M_{i_{P,T}}} \qquad [3.6]$$

donde:

$\Delta\bar{H}_{M_{i_{P,T}}}$ = Entalpía molar parcial de mezcla del componente i, a P y T.

Por consiguiente, de [3.5] y [3.6], se obtiene:

$$H_{P,T} = \sum_i H^0_{i_{P,T}} x_i + \sum_i \Delta\bar{H}_{M_{i_{P,T}}} x_i \qquad [3.7]$$

Es decir, para realizar el cálculo de la entalpía molar de una mezcla se necesitará conocer las entalpías molares de los compuestos puros y las entalpías molares parciales de mezcla de todos ellos.

3.3. Entalpía molar parcial de una mezcla

Viene expresada por la ecuación siguiente:

$$-\frac{\Delta\bar{H}_M}{RT^2} = \left[\frac{\partial(\ln(\gamma_i x_i))}{\partial T}\right]_P \quad \therefore \quad \Delta\bar{H}_M = R\left[\frac{\partial(\ln(\gamma_i x_i))}{\partial(1/T)}\right]_{P,x_i} \qquad [3.8]$$

donde:

$\Delta\bar{H}_M$ = Entalpía molar parcial de la mezcla.
R = Constante de gases.
T = Temperatura absoluta.
γ_i = Coeficiente de actividad del componente i.
x_i = Fracción molar del componente i.
P = Presión.

También, teniendo en cuenta el desarrollo en serie siguiente:

$$\Delta\bar{H}_{M_i} = \frac{1}{2}(1 - x_i)\sum_j x_j(\Delta\bar{H}^\infty_{M_{ji}} + \Delta\bar{H}^\infty_{M_{ij}}) - \frac{1}{2}\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq k \\ j\neq i}} (\Delta\bar{H}^\infty_{M_{kj}} + \Delta\bar{H}^\infty_{M_{jk}})x_j x_k +$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{j=1}(\Delta\bar{H}^\infty_{M_{ji}} - \Delta\bar{H}^\infty_{M_{ij}})x_j\left[\sum_{i=1} x_i(1 - x_i - x_j)x_j\right] - \sum_{\substack{j\neq k \\ j\neq i \\ j=1}} (\Delta\bar{H}^\infty_{M_{ki}} - \Delta\bar{H}^\infty_{M_{jk}})x_j x_k(x_i - x_k) \qquad [3.9]$$

donde:

$\Delta\bar{H}_{M_i}$ = Entalpía molar parcial de mezcla del componente i.

$\Delta H^{\infty}_{M_{ji}}$ = Entalpía molar parcial de mezcla del componente j a dilución infinita en el componente i.

$\Delta H^{\infty}_{M_{kj}}$ = Análogamente para k y j.

$\Delta H^{\infty}_{M_{ij}}$ = Ídem del componente i a dilución infinita en el componente j.

$\Delta H^{\infty}_{M_{kj}}$ = Análogamente para j y k.

x_i = Fracción molar del componente i.

x_j = Fracción molar del componente j.

x_k = Fracción molar del componente k.

La Ecuación [3.9] permitiría el cálculo de la entalpía molar parcial de mezcla a partir de los valores de la misma magnitud en el caso de dilución infinita.

3.3.1. Entalpía molar de una mezcla gaseosa

Puesto que para gases y vapores se verifica que las entalpías molares parciales de mezcla son muy pequeñas, se pueden despreciar, de manera que la entalpía molar de una mezcla se puede dar de forma aproximada por la ecuación:

$$H_{P,T} \approx \sum_i H^0_{i_{PT}}\, y_i \qquad [3.10]$$

donde:

$H_{P,T}$ = Entalpía molar de una mezcla gaseosa a la presión P y temperatura T.

$H^0_{i_{PT}}$ = Ídem del componente i, puro.

y_i = Fracción molar del componente i en la fase gaseosa.

3.3.2. Entalpía molar de una mezcla líquida

Al no poder despreciarse de forma genérica las entalpías molares parciales de mezcla en los líquidos, la entalpía molar de una mezcla líquida se tiene que expresar por la siguiente ecuación:

$$h_{PT} = \sum_i h^0_{i_{PT}} x_i + \sum_i \Delta\bar{h}_{M_{i_{PT}}} x_i \qquad [3.11]$$

donde:

h_{PT} = Entalpía molar de una mezcla líquida a la presión P y a la temperatura T.

$h^0_{i_{PT}}$ = Entalpía molar del componente puro i, a la presión P y a la temperatura T, en fase líquida.

$\Delta\bar{h}_{i_{PT}}$ = Entalpía molar parcial de mezcla del componente i, en fase líquida.

3.3.3. Entalpía molar de una mezcla adsorbida

Consideramos los dos casos siguientes:

3.3.3.1. Mezcla adsorbida procedente de una fase gaseosa

Al aplicar la Ecuación [3.7], teniendo en cuenta el efecto entálpico de la condensación del componente i, el primer término de su segundo miembro puede expresarse como sigue:

$$\sum_i h^0_{i_{PT}} x_i = \sum_i H^0_{i_{PT}} y_i - \sum_i \lambda_i y_i \qquad [3.12]$$

donde:

$h^0_{i_{PT}}$ = Entalpía molar del componente puro i, a la presión P y a la temperatura T, en la fase condensada sobre el adsorbente.

x_i = Fracción molar del componente i en la fase condensada sobre el adsorbente.

$H^0_{i_{PT}}$ = Entalpía molar del componente puro i a la presión P y a la temperatura T en fase gaseosa.

λ_i = Calor latente de condensación del componente i.

y_i = Fracción molar del componente i.

Si se tiene en cuenta que el calor molar de adsorción es el calor liberado por un mol de componente al fijarse sobre el adsorbente, se puede ver que este calor implica realmente tres sumandos:

— El calor molar de condensación del componente.
— El calor molar parcial de mezcla del componente en la fase condensada.
— El calor de fijación del componente sobre el adsorbente.

Y si se representa por q_{Ai} el calor molar de adsorción del componente i puro, la Ecuación [3.12] puede quedar expresada en la forma siguiente:

$$h_{PT} = \sum_i^c H^0_{i_{PT}} y_i - \sum_i^c q_{A_i} x_i \qquad [3.13]$$

donde:

h_{PT} = La entalpía molar de la mezcla adsorbida.

q_{Ai} = El calor molar del compuesto i puro.

De no encontrarse datos deseados de calores de adsorción, estos pueden calcularse a partir de los datos de presiones de vapor a distintas temperaturas, mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron. A bajas presiones:

$$\left[\frac{\partial(\ln P_i^0)}{\partial(1/T)}\right]_{x_i} = \frac{q_{A_i}}{R} \qquad [3.14]$$

o a elevadas presiones:

$$\left(\frac{\partial P_i^0}{\partial T}\right)_{x_i} = \frac{q_{A_i}}{T\Delta v} \qquad [3.15]$$

donde:

Δv = Diferencia de volúmenes molares entre las fases gaseosa y adsorbida.

3.3.3.2. Mezcla adsorbida procedente de una mezcla líquida

La entalpía molar, viene dada por la expresión siguiente:

$$h_{PT} = \sum_i^c h_{i_{PT}}^0 x_i - \sum_i^c q_{A_i} x_i \qquad [3.16]$$

donde:

h_{PT} = La entalpía molar de la mezcla adsorbida.

$h_{i_{PT}}^0$ = La entalpía molar del componente puro a la presión P y la temperatura T, en fase líquida.

3.4. Diagramas entálpicos de mezclas binarias

En ellos se dan en forma gráfica las entalpías relativas de las mezclas binarias en función de su composición y de su temperatura para cada presión. Los de mayor interés son los correspondientes a sistemas:

— Líquido-vapor.
— Líquido-sólido.
— Disoluciones de un solo componente.

3.4.1. Sistemas líquido-vapor: *H-y, h-x*

A modo de ejemplo, en la Figura 3.1 se muestra el diagrama: entalpía específica frente a concentración para sistemas líquido-vapor.

H = Entalpía específica para el vapor.

h = Entalpía específica para el líquido.

y = Fracción molar para el vapor, del componente más volátil.

x = Fracción molar para el líquido, del componente más volátil.

La línea de vapor saturado resulta de la representación: H-y, y la correspondiente del líquido saturado, de la representación: h-x. La distancia vertical entre ambas curvas representa el calor latente de vaporización de cada una de las mezclas, con la composición que indique su abscisa. La región comprendida entre ambas curvas, es la de coexistencia de las fases líquida y vapor. La región por encima de la línea de vapor es la de existencia de una única fase: vapor V, correspondiente a vapor recalentado. La región por debajo de la línea de líquido saturado, es la de existencia de una única fase: líquido L, correspondiente a líquidos subenfriados.

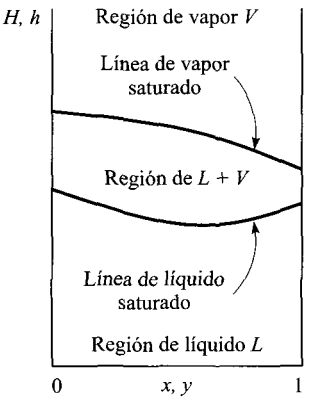


Figura 3.1. Diagrama entalpía-concentración para sistemas líquido-vapor. *Se representa H frente a y, y h frente a x.*

3.4.2. Sistemas líquido-sólido

A modo de ejemplo, en la Figura 3.2 se representa el diagrama: entalpía-composición del sistema $MgSO_4$-H_2O a 101.3 KN/m^2. Los estados de referencia son los compuestos puros a 273 K y dicha presión.

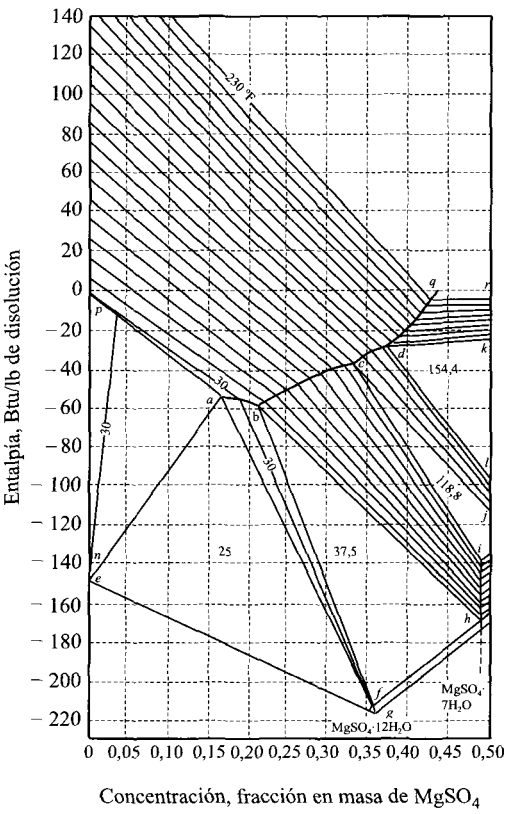


Figura 3.2. Diagrama entalpía-concentración para el sistema $MgSO_4$-H_2O.

Se distinguen las siguientes regiones:

— Región monofásica bivariante, situada por encima de la curva de equilibrio: pabcdq, de existencia de disoluciones no saturadas de $MgSO_4$. En ella se representan líneas isotermas.

— Cinco regiones bifásicas monovariantes: eap; gabf; hbci; jcdl; y kdqr, constituidas por disoluciones saturadas de $MgSO_4$ como fase líquida y por hielo; $MgSO_4 \cdot 12H_2O$; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ y $MgSO_4 \cdot H_2O$ como fases sólidas, respectivamente. En ellas se representan una o más rectas isotermas.

— Cuatro regiones trifásicas invariantes:

- eag (269.1 K):

$$\text{hielo} - \text{disolución saturada de } MgSO_4 \ (\cong 16\%) - MgSO_4 \cdot 12H_2O$$

- fbh (321.2 K):

$$MgSO_4 \cdot 12H_2O - \text{Disolución saturada de } MgSO_4 \ (\cong 21\%) - MgSO_4 \cdot 7H_2O$$

- icj (321.2 K):

$$MgSO_4 \cdot 7H_2O - \text{Disolución saturada de } MgSO_4 \ (\cong 33\%) - MgSO_4 \cdot 6H_2O$$

- ldk (341 K):

$$MgSO_4 \cdot 6H_2O - \text{Disolución saturada de } MgSO_4 \ (\cong 37\%) - MgSO_4 \cdot H_2O$$

3.4.3. Disoluciones de un solo componente

A modo de ejemplo en la Figura 3.3 se representan los datos de equilibrio correspondientes al sistema: NaOH-H_2O, a 101.3 KN/m^2, en los estados de referencia: agua a 273 K y 101.3 KN/m^2, disolución de NaOH a 293 K infinitamente diluida y 101.3 KN/m^2.

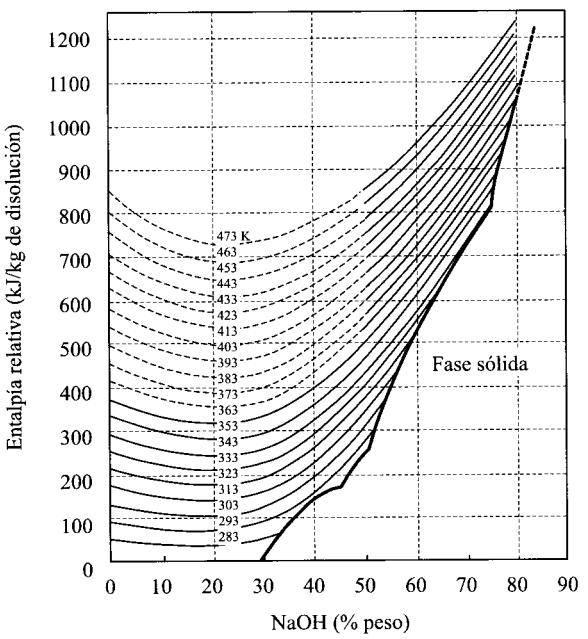


Figura 3.3. Diagrama entalpía-composición del sistema NaOH-H_2O a 101.3 KN/m^2 de presión.(Estado de referencia: agua a 273 K y 101.3 KN/m^2, disolución de NaOH a 293 K infinitamente diluida y 101.3 KN/m^2.)

Hay que hacer notar que las isotermas de las regiones monofásicas bivariantes correspondientes a sus disoluciones no saturadas serían rectas si los calores de dilución fueran despreciables.

Por consiguiente, la mayor o menor curvatura de las isotermas reales constituye una buena indicación cualitativa de la influencia del calor de dilución en las entalpías de las disoluciones. La mezcla de los dos componentes será exotérmica o endotérmica según que las isotermas reales sean cóncavas o convexas respecto al eje de abscisas, representando las distancias a la recta que pasa por sus extremos ($x_1 = 0$, $x_1 = 1$), el calor de mezcla que corresponde a cada una de composición determinada.

4 Ecuaciones de conservación, cambio o continuidad de las propiedades extensivas

4.1. Introducción

4.2. Ecuación general de conservación de cualquier propiedad extensiva
- 4.2.1. Ecuación de conservación de materia
- 4.2.2. Ecuación de conservación de cantidad de movimiento
- 4.2.3. Ecuación de conservación de energía

4.3. Recordatorio del capítulo de densidades de flujo en fenómenos de transporte
- 4.3.1. Definiciones de velocidades según la teoría cinética de los gases
- 4.3.2. Ecuaciones representativas de los flujos de materia. Ecuaciones derivadas

4.4. Recordatorio sobre el teorema del transporte

4.5. Ecuación general de conservación, cambio o continuidad de cualquier propiedad extensiva desde un punto de vista microscópico
- 4.5.1. Ecuación de conservación de materia. Ecuaciones derivadas
- 4.5.2. Ecuación de conservación de cantidad de movimiento. Ecuaciones derivadas

4.6. Transferencia de materia por difusión
- 4.6.1. Planteamiento del problema
- 4.6.2. Régimen estacionario. Difusión simple
  - 4.6.2.1. Difusión unidimensional de un gas puro
  - 4.6.2.2. Difusión unidimensional de mezclas binarias gaseosas
- 4.6.3. Régimen estacionario. Difusión con generación
  - 4.6.3.1. Difusión unidimensional con velocidad másica despreciable, temperatura y propiedades físicas constantes
- 4.6.4. Régimen no estacionario. Difusión simple
  - 4.6.4.1. Difusión unidimensional de un solo componente con velocidad másica despreciable, presión, temperatura y propiedades físicas constantes
  - 4.6.4.2. Difusión unidimensional en mezclas binarias gaseosas. Presión, temperatura y propiedades físicas constantes
- 4.6.5. Régimen no estacionario. Difusión con generación
  - 4.6.5.1. Difusión unidimensional de un solo componente con velocidad másica despreciable, presión, temperatura y propiedades físicas prácticamente constantes

4.1. Introducción

Las variables intensivas macroscópicas que definen el estado de un sistema son: (ρ_i, T y P), concentración másica del componente i, temperatura y presión, respectivamente.

Si se trata de un fluido en movimiento hay que añadir: $\vec{v}$, la velocidad media de flujo o velocidad de la corriente.

Todas estas variables están relacionadas con las propiedades que se conservan en las colisiones moleculares:

- Las masas de los componentes individuales.
- La cantidad de movimiento de las moléculas que chocan.
- La energía de las mismas.

A cada una de estas tres propiedades extensivas le corresponde una ecuación de conservación, cambio o continuidad, y todas resultan necesarias para la resolución de los problemas fluidodinámicos.

4.2. Ecuación general de conservación de cualquier propiedad extensiva

Imaginemos un fluido confinado en un recinto E de volumen V, cuya superficie envolvente S, real o ficticia, permite el flujo del mismo por convección forzada o por gradientes de concentración de propiedad. La concentración de propiedad extensiva en el mismo, π es una función continua de la posición y del tiempo.

En la Figura 4.1 que se da a continuación se representa dicho fluido:

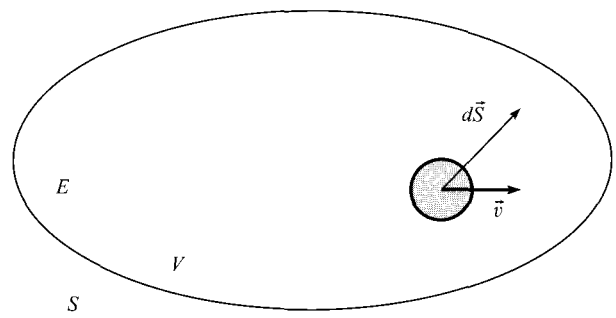


Figura 4.1. Fluido confinado en un recinto E de volumen V, cuya superficie envolvente S, real o ficticia, permite el flujo del mismo por convección forzada o por gradientes de concentración de propiedad.

Se puede escribir:

$$\left\{\begin{array}{c}\text{Aumento}\\ \text{de cantidad}\\ \text{de propiedad}\\ \text{en } E, \text{ por unidad}\\ \text{de tiempo}\end{array}\right\} = -\left\{\begin{array}{c}\text{Caudal neto de}\\ \text{propiedad que abandona}\\ E \text{ a través de } S,\\ \text{debido a gradientes}\\ \text{de concentración}\\ \text{de propiedad}\end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{c}\text{Generación}\\ \text{de propiedad}\\ \text{en el interior}\\ \text{de } E, \text{ por unidad}\\ \text{de tiempo}\end{array}\right\} \quad [4.1]$$

La Ecuación [4.1] puede expresarse como sigue:

$$\frac{d}{dt}\int_E \pi\, dV = -\int_E \vec{\vec{\phi}}^{o} \cdot d\vec{S} + \int_E G\, dV \qquad [4.2]$$

donde:

$\vec{\vec{\phi}}^{o}$ = Es el flujo de propiedad, teniendo carácter vectorial para el transporte de materia y energía, y tensorial para el transporte de cantidad de movimiento.

G = La generación de propiedad en el interior de E.

Teniendo en cuenta el teorema del transporte:

$$\frac{d}{dt}\int_E \pi\, dV = \int_E \left[\frac{\partial \pi}{\partial t} + \nabla \cdot (\pi \vec{v})\right] dV \qquad [4.3]$$

$$\left.\begin{matrix}[4.2]\\ [4.3]\end{matrix}\right\} \rightarrow \int_E \frac{\partial \pi}{\partial t}\, dV = -\int_E \nabla \cdot (\pi \vec{v})\, dV - \int_E \vec{\vec{\phi}}^{o} \cdot d\vec{S} + \int_E G\, dV \qquad [4.4]$$

Consideremos una nueva forma del recinto E de volumen V delimitado por las superficies $\vec{S}_1$, $\vec{S}_2$ y $\vec{S}$, como se indica en la Figura 4.2:

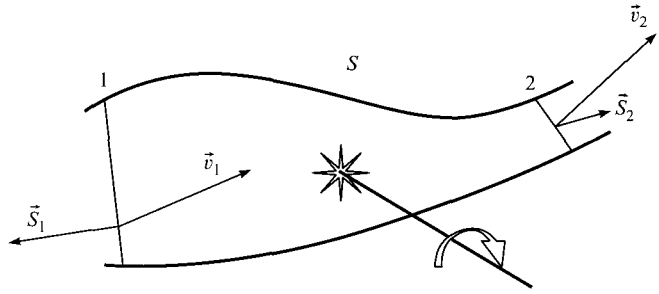


Figura 4.2. Conducción de sección variable, limitada por las superficies $\vec{S}_1$, $\vec{S}_2$ y $\vec{S}$, conteniendo una máquina que intercambia energía del fluido que contiene con los alrededores.

Aplicando el teorema del valor medio integral y teniendo en cuenta el significado físico de la divergencia, se tiene:

$$\frac{d}{dt}(\pi_m \cdot V) = [\pi_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - \pi_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2)] - \sum_S \vec{\vec{\phi}}^{o} \cdot \vec{S} + G_m \cdot V \qquad [4.5]$$

Ecuación general de conservación de cualquier propiedad extensiva

donde:

π_m = Concentración media de propiedad en el recinto E de volumen V.

π_1 = Concentración media de propiedad en la superficie S_1.

π_2 = Ídem en la superficie S_2.

$\vec{v}_1$ = Velocidad media de flujo en la sección delimitada por la superficie S_1.

$\vec{v}_2$ = Ídem en la sección delimitada por la superficie S_2.

ϕ = Flujo medio de propiedad a través de la superficie genérica S en el sumatorio extendido a las superficies específicas $\vec{S}_1$, $\vec{S}_2$ y $\vec{S}$.

G_m = Generación media de propiedad en el fluido contenido en el recinto E de volumen V.

4.2.1. Ecuación de conservación de materia

Apliquemos la Ecuación [4.5] a la materia, teniendo en cuenta el significado de las distintas variables que se dan a continuación:

$$\left\{\begin{array}{c} \pi = \rho_i;\ \pi_m \cdot V = m_{i_{\text{total}}};\ -\sum_S \vec{\phi}\cdot\vec{S} = \vec{n}_{i1}\cdot\vec{S}_1 + \vec{n}_{im}\cdot\vec{S} - \vec{n}_{i2}\cdot\vec{S}_2 \\ G_m = r_{im} \end{array}\right\} \quad [4.6]$$

donde:

ρ_i = Concentración másica del componente i.

$m_{i_{\text{total}}}$ = Masa total del componente i en el recinto E de volumen V.

$\vec{n}_{i1}$ = Flujo de materia a través de la superficie 1, quieta.

$\vec{n}_{im}$ = Ídem a través de la superficie S, quieta.

$\vec{n}_{i2}$ = Ídem a través de la superficie 2, quieta.

r_{im} = Generación media de materia de componente i, en el recinto E de volumen V, es decir, velocidad de reacción química para la aparición del componente i.

Sustituyendo en la Ecuación [4.5] se tiene:

$$\frac{d}{dt}(m_{i_{\text{total}}}) = [\rho_{i1}(\vec{v}_1\cdot\vec{S}_1) - \rho_{i2}(\vec{v}_2\cdot\vec{S}_2)] + [\vec{n}_{i1}\cdot\vec{S}_1 + \vec{n}_{im}\cdot\vec{S} - \vec{n}_{i2}\cdot\vec{S}_2] + r_{im}\cdot V \quad [4.7]$$

donde:

ρ_{i1} = Concentración másica del componente i en la superficie S_1.

ρ_{i2} = Ídem en la superficie S_2.

Despreciando los términos incluidos en el corchete $[\vec{n}_{i1}\cdot\vec{S}_1 + \vec{n}_{im}\cdot\vec{S} - \vec{n}_{i2}\cdot\vec{S}_2]$ frente a los demás, se tiene:

$$\frac{d}{dt}(m_{i_{\text{total}}}) = \rho_{i1}(\vec{v}_1\cdot\vec{S}_1) - \rho_{i2}(\vec{v}_2\cdot\vec{S}_2) + r_{im}\cdot V \quad [4.8]$$

En caso de régimen estacionario, $\frac{d}{dt}(m_{i_{\text{total}}}) = 0$, por lo que quedaría:

$$\rho_{i1}(\vec{v}_1\cdot\vec{S}_1) + r_{im}\cdot V = \rho_{i2}(\vec{v}_2\cdot\vec{S}_2) \quad [4.9]$$

y teniendo en cuenta que se cumplen las siguientes relaciones:

$$\sum_{i=1}^{c} m_{i_{\text{total}}} = m_{\text{total}} \quad ; \quad \sum_{i=1}^{c} \rho_i = \rho \quad ; \quad \sum_{i=1}^{c} r_{im} = 0 \quad [4.10]$$

donde:

m_{total} = Masa total de todos los componentes de la mezcla multicomponente del fluido contenido en el recinto E de volumen V.

ρ = Concentración másica total de todos los componentes de la mezcla multicomponente del fluido contenido en el recinto E de volumen V.

Se llega a las siguientes expresiones:

[4.8] → $$\frac{d}{dt}(m_{\text{total}}) = \rho_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - \rho_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) \qquad [4.11]$$

donde:

ρ_1 = Concentración másica total en la sección 1.

ρ_2 = Concentración másica total en la sección 2.

[4.9] → $$\rho_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) = \rho_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) = m \qquad [4.12]$$

Ecuación [4.12] *que indica la constancia de caudales en régimen estacionario*

En unidades molares:

[4.8] → $$\frac{d}{dt}(M_{i_{\text{total}}}) = c_{i1}(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - c_{i2}(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) + R_{im} \cdot V \qquad [4.8a]$$

[4.9] → $$c_{i1}(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) + R_{im} \cdot V = c_{i2}(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) \qquad [4.9a]$$

[4.8a] → $$\frac{d}{dt}(M_{\text{total}}) = c_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - c_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) + \sum_{i=1}^{c} R_{im} \cdot V \qquad [4.11a]$$

[4.9a] → $$c_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) + \sum_{i=1}^{c} R_{im} \cdot V = c_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) \qquad [4.12a]$$

donde:

$M_{i_{\text{total}}}$ = Moles totales del componente i en el recinto E de volumen V.

c_1 = Concentración molar total en la sección 1.

c_2 = Concentración molar total en la sección 2.

R_{im} = Velocidad media de generación del componente i, en unidades molares en el recinto E de volumen V.

EJEMPLO 4.1.

Un tanque cilíndrico de 0,5 m de radio y 1,5 m de altura se encuentra inicialmente lleno de agua. En un instante dado se comienza a introducir agua en el tanque con caudal constante de 10^{-3} m^3/s y se abre una válvula en su base que deja salir la misma con un caudal proporcional a su altura en el tanque:

$$Q_2 = 2 \cdot 10^{-3} h$$

Estando expresado Q_2 en m^3/s y h en metros.

a) Determinar:

i) La altura de agua en el tanque al cabo de 10 minutos.

ii) Si se llegará a una situación de estado estacionario, y en caso afirmativo, la altura que alcanzará el líquido en el tanque en esa situación.

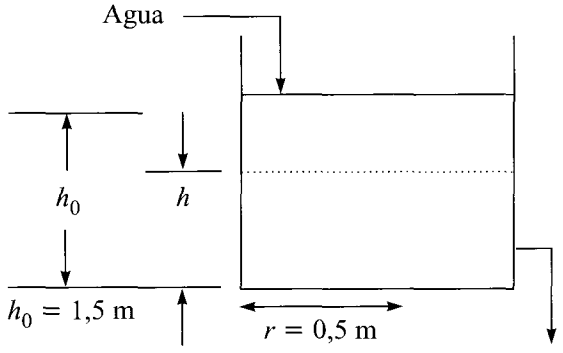
b) Repetir el Apartado a) si el caudal de descarga cumple la ecuación de Torricelli:

$$Q_2 = 3 \cdot 10^{-3} \sqrt{h}$$

c) Repetir el Apartado b) suponiendo que no se introduce agua en el tanque.
Tómese como base de cálculo: 1 segundo.

Solución:

$$Q_1 = \begin{Bmatrix} \text{a)} \\ \text{b)} \end{Bmatrix} = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$
$$\text{c)} = 0$$



$$Q_2 = \begin{Bmatrix} \text{a)} \\ \text{b)} \\ \text{c)} \end{Bmatrix} = \begin{cases} \text{a)} = 2 \cdot 10^{-3} h \text{ m}^3/\text{s} \\ \text{b)} = 3 \cdot 10^{-3} \sqrt{h} \text{ m}^3/\text{s} \end{cases}$$

a) Ecuación de conservación:

$$\frac{dm_T}{dt} = \rho_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - \rho_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) = \rho_1 Q_1 - \rho_2 Q_2$$

$$Q_1 = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$
$$Q_2 = (2 \cdot 10^{-3})h$$
$$\rho_1 = \rho_2 = 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$m_T = \rho(\pi r^2 h) = (10^3)(3{,}14)(0{,}5^2)h = 785{,}4h$$

$$\frac{dm_T}{dt} = 785{,}4 \frac{dh}{dt}$$

Sustituyendo en la ecuación de conservación:

$$785{,}4 \frac{dh}{dt} = (10^3)(10^{-3}) - (10^3)(2 \cdot 10^{-3}h) = 1 - 2h \qquad (1)$$

Ecuación (1) que hay que integrar con la siguiente condición límite:

$$t = 0 \rightarrow h = h_0 = 1{,}5 \text{ m} \tag{2}$$

$$785{,}4 \frac{dh}{(1 - 2h)} = dt \quad \therefore \quad \frac{785{,}4}{2} \int_{1{,}5}^{h} \frac{dh}{\left(\frac{1}{2} - h\right)} = \int_0^t dt$$

$$\therefore \quad 392{,}7 \ln (h - 0{,}5) = -t$$

$$\therefore \quad h = 0{,}5 + e^{-t/392{,}7} \tag{3}$$

Expresión general que da la altura en función del tiempo

i) $10 \text{ min} < > 600 \text{ seg} \quad h = 0{,}5 + e^{-600/392{,}7} = 0{,}717 \text{ m}$

ii) $t \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad h = 0{,}5 + \lim_{t \rightarrow \infty} e^{-t/392{,}7} = 0{,}5 + 0 = 0{,}5 \text{ m}$

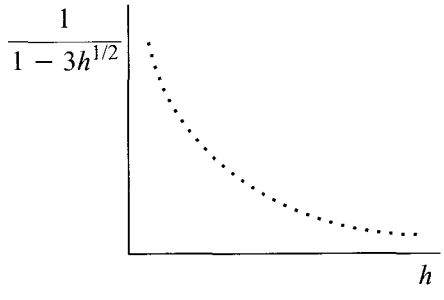
$$\frac{dm_T}{dt} = 0 \rightarrow 1 - 2h = 0 \quad \therefore \quad h = 0{,}5 \text{ m}$$

b)

$$Q_2 = 3 \cdot 10^{-3} \sqrt{h} \qquad 785{,}4 \frac{dh}{dt} = (10^3)(10^{-3}) - (10^3)(3 \cdot 13^{-3} \sqrt{h})$$

$$\left.\begin{array}{l} \therefore \quad 785{,}4 \dfrac{dh}{dt} = 1 - 3\sqrt{h} \\ t = 0 \rightarrow h = 1{,}5 \text{ m} \end{array}\right\} \quad \int_{1{,}5}^{h} \frac{dh}{1 - 3h^{1/2}} = \int_{t=0}^{t} \frac{dt}{785{,}4} = \frac{t}{785{,}4} \equiv I$$

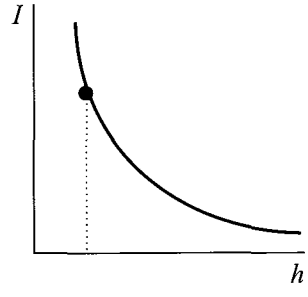
Representando gráficamente:



$\Rightarrow$

$h(m)$	I
1,25	0,1
1,00	0,215
0,75	0,355
0,50	0,538
0,40	0,638
0,30	0,773

$\Rightarrow$



i) $t = 10$ min (600 s):

$$I = \frac{t}{785{,}4} = \frac{600}{785{,}4} \xrightarrow{\text{Gráfico}} h = 0{,}305$$

ii) $t \to \infty$

$$\frac{dm_T}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dh}{dt} = 0 = 1 - 3\sqrt{h} \quad \therefore \quad h = \left(\frac{1}{3}\right)^2 = \frac{1}{9} = 0{,}111 \text{ m}$$

c)

$$Q_1 = 0 \qquad 785{,}4\,\frac{dh}{dt} = (10^3)(0) - (10^3)(3 \cdot 10^{-3}\sqrt{h}) = -3\sqrt{h}$$

$$\frac{dh}{\sqrt{h}} = \frac{-3dr}{785{,}4} \quad \therefore \quad \int_{1,5}^{h} \frac{dh}{\sqrt{h}} = \frac{-3}{785{,}4}\,t \quad \therefore \quad 2\sqrt{h}\Big|_{1,5}^{h} = \; = 2(\sqrt{h} - \sqrt{1{,}5}) = \frac{-3t}{785{,}4}$$

$$\therefore \quad h = (1{,}225 - 1{,}91 \cdot 10^{-3}t)^2$$

i) $t = 10$ min (600 s):

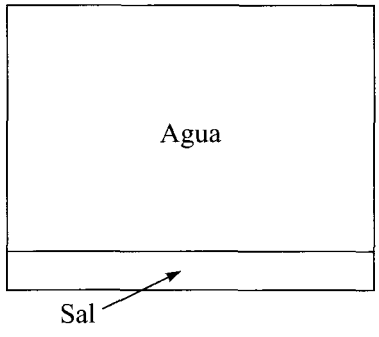
$$h = (1{,}225 - 1{,}91 \cdot 10^{-3} \cdot 600)^2 = 0{,}0062 \text{ m}$$

ii) No se alcanzaría el régimen estacionario, puesto que solo existe una única corriente saliente, que acabará con el contenido del tanque.

EJEMPLO 4.2.

El fondo de un depósito de 300 l de capacidad lleno de agua, está cubierto de sal. Suponiendo que la velocidad con que se disuelve la sal en el agua es proporcional a la diferencia entre la concentración de la disolución saturada (1 kg de sal para 3 litros de agua), y la concentración de la disolución en un instante dado; así como también que la cantidad de agua pura existente disuelve en el instante inicial 1/3 kg de sal por minuto, determínese la cantidad de sal que contendrá la disolución al cabo de una hora.

Solución:



V = Volumen de disolución = 0,3 m^3.

ρ = Concentración de sal en disolución; $[\rho] = kg/m^3$.

ρ_S = Concentración de sal en disolución saturada

$$\therefore \quad \rho_S = \frac{1}{3} \cdot 10^3 \left(\frac{kg}{m^3}\right)$$

Velocidad de disolución de la sal $\propto (\rho_S - \rho)$ $\therefore$ Velocidad de disolución de la sal $= K(\rho_S - \rho)$.
Ecuación de conservación:

$$\frac{d(m_{i_{total}})}{dt} = \rho_{i1}(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - \rho_{i2}(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) + \vec{n}_{i1} \cdot \vec{S}_1 + \vec{n}_{im} \cdot \vec{S} - \vec{n}_{i2} \cdot \vec{S}_2 + r_{im} V \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{d(m_{i_{total}})}{dt} &= \vec{n}_{im} \cdot \vec{S} = \frac{dm}{dt} \quad (2) \\ \vec{n}_{im} \cdot \vec{S} &= K \cdot (\rho_S - \rho) \cdot V \quad (3) \end{aligned}\right\} \quad \frac{d(\rho V)}{dt} = K \cdot V \cdot (\rho_S - \rho) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad V \frac{d\rho}{dt} = KV(\rho_S - \rho) \rightarrow \frac{d\rho}{dt} = K(\rho_S - \rho) \tag{4}$$

Condición inicial: $$t = 0 \rightarrow \rho = 0 \tag{5}$$

Separando variables e integrando:

$$\frac{d\rho}{\rho_S - \rho} = K\,dt \rightarrow \ln(\rho_S - \rho) = -Kt + \ln c \quad \therefore \quad \rho_S - \rho = c \cdot e^{-Kt} \tag{6}$$

$$\left.\begin{matrix} (5) \\ (6) \end{matrix}\right\} \rightarrow \rho_S = c \quad (7) \quad \Rightarrow \quad \rho = \rho_S(1 - e^{-Kt}) \quad (8) \quad \therefore \quad \rho = \left(\frac{10^3}{3}\right)(1 - e^{-Kt})$$

Cálculo de K:

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{kg\ sal}{min}\right)\left(60 \cdot \frac{min}{h}\right)\left(\frac{1}{0,3} \cdot \frac{1}{m^3}\right) = \frac{200}{3}\left(\frac{kg}{m^3\ h}\right) \tag{9}$$

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = \lim_{t \rightarrow 0} \{K(\rho_S - \rho)\} = K\rho_S = K \cdot \left(\frac{10^3}{3}\right) \quad \therefore \quad K = 0,2(h^{-1}) \tag{10}$$

Sustituyendo (10) en (8): $$\rho = \left(\frac{10^3}{3}\right)(1 - e^{-0,2t}) \tag{11}$$

$$\text{Para } t = 1hr \quad \Rightarrow \quad \rho = \left(\frac{10^3}{3}\right)(1 - e^{(-0,2)(1)}) = 60,42\ kg/m^3$$

Cantidad de sal disuelta:

$$m = \rho V = (60,42 \cdot kg/m^3)(0,3 \cdot m^3) = 18,1\ kg\ sal$$

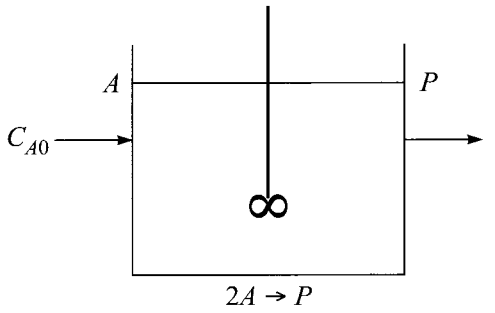
EJEMPLO 4.3.

Se desea diseñar un reactor para producir 200 mol/hr de un cierto producto P según la reacción irreversible:

$$2A \rightarrow P$$

La reacción transcurre con velocidad $r = -dC_A/dt = k \cdot C_A^2$. El coeficiente cinético a la temperatura de reacción es: $k = 3{,}70$ l/molg · min.

El sistema opera en régimen estacionario tal como se indica en la figura:



200 mol/h

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2$$

$$k = 3{,}70 \ \frac{\text{l}}{\text{molg} \cdot \text{min}}$$

La concentración inicial de A vale 0,3 molg/l y se desea que su concentración en el efluente no sea superior a 0,03 molg/l.

Calcular:

i) El caudal de disolución de A que haya que alimentar.

ii) El volumen de tanque necesario.

iii) Los moles convertidos por litro.

Datos y notas:

El tanque está perfectamente mezclado de tal modo que la concentración en cualquier punto es uniforme e igual a la concentración de salida del mismo.

Solución:

Régimen estacionario.

a) Ecuación de conservación del componente A:

$$\begin{pmatrix}\text{Caudal}\\ \text{entrante}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Caudal}\\ \text{saliente}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Caudal que}\\ \text{se pierde}\\ \text{por reacción}\end{pmatrix}$$

Que podemos expresar como sigue:

$$Q_0 \cdot C_{A0} = Q_1 \cdot C_A + (2)(200)$$

$$Q_0 = Q_1$$

$$Q_0(C_{A0} - C_A) = (2)(200) = 400 \quad \therefore \quad Q_0(0{,}3 - 0{,}03) = 400 \quad \therefore \quad Q_0 = 1481{,}5 \text{ l/h}$$

b)

$$Q_0(C_{A0} - C_A) = (-r_A)V = kC_A^2 \cdot V \quad \therefore \quad 400 = [(3{,}70(60)](0{,}03)^2 \cdot V$$

$$\therefore \quad V = 2002 \text{ l} \quad \therefore \quad 2{,}002 \text{ m}^3$$

c)

$$\left[\frac{\text{moles convertidos}}{\text{l}}\right] = (C_{A0} - C_A) = 0{,}3 - 0{,}03 = 0{,}27 \text{ moles } A/\text{l}$$

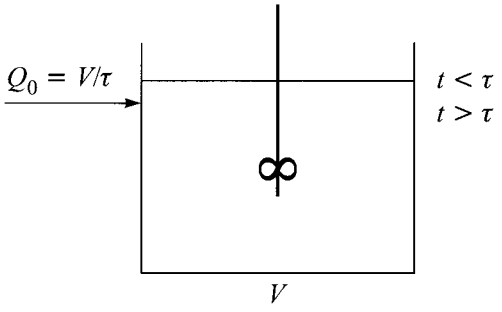
$$\therefore \quad \frac{1}{2}\, 0{,}27 = 0{,}135 \text{ molg } P/\text{l}$$

EJEMPLO 4.4.

La reacción irreversible de primer orden: $A \rightarrow B$ tiene lugar, mientras el reactor se está llenando (con el mismo caudal que luego en la operación en estado estacionario). Si el reactor está vacío al principio, el caudal de alimentación es constante e igual a V/τ (V = volumen del reactor, τ = tiempo medio de residencia) y la temperatura es uniforme, determínese la expresión de la concentración de A en función del tiempo, para el período en que se verifica: $t < \tau$.

Indíquese cómo se operaría cuando $t > \tau$.

Solución:



$t < \tau \rightarrow$ reactor llenándose:

$$A \rightarrow B \qquad -r_A = k \cdot C_A \quad ; \quad V \cdot C_A = N_A$$

Ecuación de conservación del componente A:

$$\frac{d}{dt}(V \cdot C_A) = Q_0 C_{A0} - V \cdot (k \cdot C_A) \quad \therefore \quad \frac{dN_A}{dt} = Q_0 C_{A0} - k \cdot N_A \quad \therefore \quad \frac{dN_A}{dt} + k \cdot N_A = Q_0 C_{A0} \qquad (1)$$

Ecuación diferencial ordinaria de primer orden, lineal de coeficientes constantes. Solución a través de un factor integrante: e^{kt}.

$$e^{kt}\frac{dN_A}{dt} + kN_A \cdot e^{kt} = Q_0 C_{A0} \cdot e^{kt} \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dt}[e^{kt} \cdot N_A] = Q_0 C_{A0} \cdot e^{kt} \qquad (2)$$

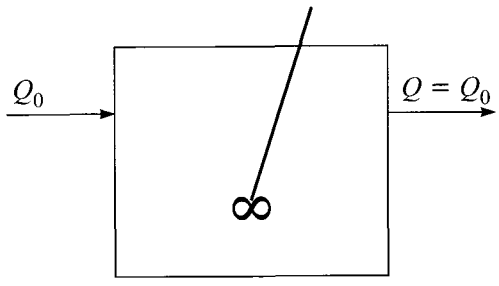
Integrando entre 0 y $t < \tau$:

$$e^{kt} \cdot N_A - 0 = Q_0 C_{A0} \int_0^t e^{kt}\, dt \quad \therefore \quad e^{kt} \cdot N_A = Q_0 C_{A0} \left[\frac{e^{kt}}{k} \right]_0^t \tag{3}$$

$$\therefore \quad e^{kt} N_A = Q_0 C_{A0} \frac{1}{k} (e^{kt} - 1) \quad \therefore \quad N_A = \frac{Q_0 C_{A0}}{k} (1 - e^{-kt})$$

$$\left.\begin{array}{l} N_A = V \cdot C_A \\ V = Q_0 \cdot t \end{array}\right\} \Rightarrow \quad V \cdot C_A = \frac{Q_0 C_{A0}}{k} (1 - e^{-kt}) \quad \therefore \quad C_A = \frac{C_{A0}}{kt} (1 - e^{-kt}) \tag{4}$$

Para $t > \tau \rightarrow V = \text{cte}$:



$$\left.\begin{array}{l} V \dfrac{dC_A}{dt} = Q_0 C_{A0} - Q_0 C_A - V(k \cdot C_A) \\ V = Q_0 \cdot \tau \end{array}\right\}$$

$$\tau \frac{dC_A}{dt} = C_{A0} - (1 + k\tau) C_A \quad \therefore \quad \frac{dC_A}{dt} + \left(\frac{1}{\tau} + k \right) C_A = \frac{C_{A0}}{\tau} \tag{5}$$

Factor integrante: $e^{(1/\tau + k)t}$

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau} + \frac{C_{A0}}{k\tau} \left\{ \frac{1}{1 + k\tau} - e^{-k\tau} \right\} e^{-(1 - k\tau)(t - \tau)/\tau} \qquad t > \tau \tag{6}$$

4.2.2. Ecuación de conservación de cantidad de movimiento

Apliquemos la Ecuación [4.5] al transporte de cantidad de movimiento, teniendo en cuenta el significado de las distintas variables que se dan a continuación:

$$\left.\begin{array}{l} \pi = \rho \vec{v};\ \pi_m V = \vec{P}_{\text{total}};\ -\displaystyle\sum_S \vec{\vec{\Phi}} \cdot \vec{S} = \vec{\vec{\tau}}_1 \cdot \vec{S}_1 - \vec{\vec{\tau}} \cdot \vec{S} - \vec{\vec{\tau}}_2 \cdot \vec{S}_2 \\ G_m V = P_1 \vec{S}_1 - P_2 \vec{S}_2 + \vec{F} + m_{\text{total}} \cdot \vec{g} \end{array}\right\} \tag{4.13}$$

donde:

$\rho \vec{v}$ = Cantidad de movimiento por unidad de volumen.

$\vec{P}_{\text{total}}$ = Cantidad de movimiento total del fluido contenido en el recinto E de volumen V.

$\vec{\bar{\tau}}_1$= Flujo de cantidad de movimiento en la sección representada por la superficie S_1.

$\vec{\bar{\tau}}_2$= Ídem en la sección representada por la superficie S_2.

$\vec{\bar{\tau}}$ = Ídem en la superficie S.

p_1 = Presión en la superficie S_1.

p_2 = Presión en la superficie S_2.

$\vec{F}$ = Fuerza debida a la máquina que hace posible el intercambio de energía entre el fluido contenido en el recinto E de volumen V y los alrededores.

$m_{\text{total}} \cdot \vec{g}$ = Peso total del fluido contenido en el recinto E de volumen V.

Sustituyendo en la Ecuación [4.5], se tiene:

$$\frac{d}{dt}(\vec{P}_{\text{total}}) = [\rho_1 \vec{v}_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - \rho_2 \vec{v}_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2)] +$$

$$+ [\vec{\bar{\tau}}_1 \vec{S}_1 - \vec{\bar{\tau}} \cdot \vec{S} - \vec{\bar{\tau}}_2 \cdot \vec{S}_2] + [p_1 \cdot \vec{S}_1 - p_2 \cdot \vec{S}_2 + \vec{F} + m_{\text{total}} \cdot \vec{g}] \qquad [4.14]$$

$$\frac{d}{dt}(\vec{P}_{\text{total}}) = \rho_1 \vec{v}_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - \rho_2 \vec{v}_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2)$$

$$- \vec{\bar{\tau}} \cdot \vec{S} + P_1 \vec{S}_1 - P_2 \vec{S}_2 + \vec{F} + m_{\text{total}} \cdot \vec{g} \qquad [4.15]$$

Régimen estacionario: $m = \rho_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) = \rho(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2)$

$$\left.\begin{aligned} [4.15] \rightarrow \quad & m(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) - \vec{\bar{\tau}} \cdot \vec{S} + P_1 \vec{S}_1 - P_2 \vec{S}_2 + \vec{F} + m_{\text{total}} \cdot \vec{g} = 0 \\ \therefore \quad & m(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) + \sum_i \vec{F}_i = 0 \end{aligned}\right\} \qquad [4.16]$$

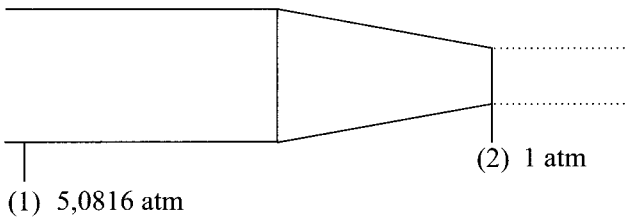
EJEMPLO 4.5.

Al término de una conducción de agua de 3 pulgadas (7,62 cm), de diámetro interno, hay una boquilla que descarga un chorro de agua y que tiene un diámetro interno de 3/2 pulgadas, (3,81 cm), en atmósfera abierta. La presión en la conducción es de 5,0816 atm, y el caudal de descarga, de 25,24 l/s.

¿Cuál será la magnitud y dirección de la fuerza necesaria para sostener la boquilla a la conducción?

Resuélvase en el S.I. de unidades.

Solución:



$$A_1 = \frac{\pi}{4} D_1^2$$

$$A_2 = \frac{\pi}{4} D_2^2$$

Apliquemos la Ecuación [4.16] de conservación de cantidad de movimiento:

$$[4.16] \quad \Rightarrow \quad m(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) - \vec{\vec{\tau}} \cdot \vec{S} + P_1\vec{S}_1 - P_2\vec{S}_2 + \vec{F} + m_{\text{total}} \cdot \vec{g} = 0$$

Puesto que $\vec{F} = 0$ al no existir fuerza externa y $m_{\text{total}} \cdot \vec{g}$ actúa normalmente a la dirección del flujo, se tiene:

$$-\vec{\vec{\tau}} \cdot \vec{S} = -P_1\vec{S}_1 + P_2\vec{S}_2 - m(\vec{v}_1 - \vec{v}_2)$$

$$\therefore \quad -\vec{\vec{\tau}} \cdot \vec{S} - \vec{F}_r = -P_1\left[\frac{\pi}{4} D_1^2\right] + P_2\left[\frac{\pi}{4} D_2^2\right] + \rho Q^2\left[\frac{1}{A_2} - \frac{1}{A_1}\right]$$

$$\therefore \quad -\vec{F}_r = \frac{\pi}{4}\{-(0{,}0762)^2[(5{,}0816)(101\,352)] + (0{,}038)^2[(1)(101\,352)]\} +$$

$$+ (10^3)(0{,}02524)^2\left[\frac{1}{\left(\frac{\pi}{4}\right)\cdot(0{,}0381^2)} - \frac{1}{\left(\frac{\pi}{4}\cdot(0{,}0762^2)\right)}\right]$$

$$\therefore \quad -\vec{F}_r = -1810{,}40\ N_w \quad \therefore \quad F_r = 1810{,}40\ N_w$$

4.2.3. Ecuación de conservación de energía

Apliquemos la Ecuación [4.5] al transporte de energía, teniendo en cuenta el significado de las distintas variables que se dan a continuación:

Energía potencial: $$\Phi_T = m \cdot g \cdot z \qquad [4.17]$$

donde:

m = Masa del objeto.
g = Aceleración de la gravedad.
z = Altura sobre el nivel de referencia.

Energía cinética: $$K_T = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \qquad [4.18]$$

donde:

v = Velocidad.

Para un sistema fluido normal en Ingeniería Química habrá que considerar su energía cinética, su energía potencial y su energía interna, por lo que tendríamos:

$$\left.\begin{aligned} &\pi = \rho(\Phi + U + K);\ \pi_m V = \Phi_{\text{total}} + U_{\text{total}} + K_{\text{total}} \\ &-\sum \vec{\phi} \cdot \vec{S} = \vec{q}_1 \cdot \vec{S}_1 + \vec{q} \cdot \vec{S} - \vec{q}_2 \cdot \vec{S}_2;\ G_m V = P_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - P_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) + W' \end{aligned}\right\} \qquad [4.19]$$

donde:

Φ = Energía potencial por unidad de masa de fluido.
U = Energía interna por unidad de masa de fluido.

K = Energía cinética por unidad de masa de fluido.

Φ_{total} = Energía potencial total del fluido contenido en el recinto E de volumen V.

U_{total} = Energía interna total del fluido contenido en el recinto E de volumen V.

K_{total} = Energía cinética total del fluido contenido en el recinto E de volumen V.

q_1 = Flujo de calor a través de la sección de superficie S_1.

q_2 = Ídem a través de S_2.

q = Ídem a través de la superficie envolvente S.

W' = Trabajo por unidad de tiempo realizado por cualquier máquina que realiza el intercambio de energía entre el fluido y los alrededores.

Sustituyendo en la ecuación general de conservación:

$$\frac{d}{dt}(\Phi_{total} + U_{total} + K_{total}) =$$

$$= [(\Phi_1 + U_1 + K_1)\rho_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - (\Phi_2 + U_2 + K_2)\rho_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2)] + \qquad [4.20]$$

$$+ [\vec{q}_1 \cdot \vec{S}_1 + \vec{q} \cdot \vec{S} - \vec{q}_2 \cdot \vec{S}_2] + [P_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - P_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) + W']$$

Despreciando los términos $\vec{q}_1 \cdot \vec{S}_1$ y $\vec{q}_2 \cdot \vec{S}_2$ y haciendo $\vec{q} \cdot \vec{S} = Q'$, tenemos:

$$\frac{d}{dt}(\Phi_{total} + U_{total} + K_{total}) =$$

$$= [(\Phi_1 + U_1 + K_1)\rho_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - (\Phi_2 + U_2 + K_2)\rho_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2)] + \qquad [4.21]$$

$$+ Q' + P_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - P_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) + W'$$

Régimen estacionario: $\frac{d}{dt}(\Phi_{total} + U_{total} + K_{total}) = 0$

$$[4.21] \rightarrow \quad m[(\Phi_1 + U_1 + K_1) - (\Phi_2 + U_2 + K_2)] + Q' + P_1(\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - P_2(\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) + W' = 0 \qquad [4.22]$$

Haciendo:

$$Q = \frac{Q'}{m} \quad ; \quad W = \frac{W'}{m} \qquad [4.23]$$

Se obtiene:

$$g(z_1 - z_2) + (U_1 - U_2) + \frac{1}{2}(v_1^2 - v_2^2) + Q + \frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_2}{\rho_2} + W = 0 \qquad [4.24]$$

Ecuación general de conservación de la energía

Haciendo:

$$H = U + \frac{P}{\rho}$$

donde H es la entalpía por unidad de masa, se obtiene:

$$g(z_1 - z_2) + (H_1 - H_2) + \frac{1}{2}(v_1^2 - v_2^2) + Q + W = 0 \qquad [4.25]$$

Ecuación general de conservación de la energía en su forma entálpica

Despreciando los términos:

$$g(z_1 - z_2) \quad \text{y} \quad \frac{1}{2}(v_1^2 - v_2^2)$$

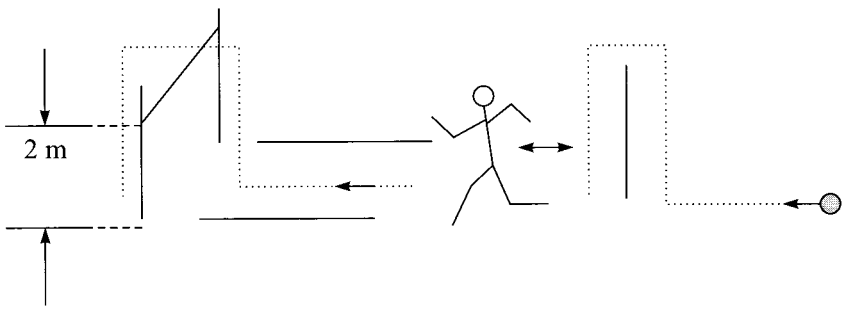
y suponiendo que no se dispone de una máquina para intercambiar energía, se tiene:

$$(H_1 - H_2) + Q = 0 \quad \therefore \quad H_2 - H_1 = Q \qquad [4.26]$$

Es decir, el calor suministrado al sistema se invierte en variar la entalpía del mismo.

EJEMPLO 4.6.

Un salto de altura puede analizarse en términos de un balance de energía mecánica. Parte de la idea de este hecho está en transformar la energía cinética de un hombre corriendo en energía potencial (altura sobre el suelo). Esto no es completamente cierto, ya que el hombre también suministra energía adicional por medio de sus piernas, hombros y brazos. Sin embargo, es instructivo ver cuán deprisa debe correr un hombre para poder saltar una altura de 2 m, haciendo solo uso de su energía cinética. Suponemos que no hay pérdidas de energía por rozamiento, etc. También suponemos que toda su energía cinética se transforma en potencial.



Solución:

Puesto que no hay términos convectivos, ni calor, ni trabajo, ni cambio en la energía interna del sistema, un balance de energía nos lleva a:

$$g(z_1 - z_2) + (\cancel{U_1} - \cancel{U_2}) + \frac{1}{2}(v_1^2 - v_2^2) + \cancel{Q} + \frac{\cancel{P_1}}{\cancel{\rho_1}} - \frac{\cancel{P_2}}{\cancel{\rho_2}} + \cancel{W} = 0$$

$$\therefore \quad gz_1 + \frac{1}{2}v_1^2 = gz_2 + \frac{1}{2}v_2^2 \qquad (1)$$

Si $v_1 = 0$; $z_1 = 2$ m $\rightarrow (9{,}81)(2) + \frac{1}{2}(0) = (9{,}81)(0) + \frac{1}{2} v_2^2$

$v_2 = ?$; $z_2 = 0$ $\qquad v_2 = 6{,}26$ m/s $< >$ 22,55 km/hr

Si se ayudara con una pértiga, para saltar una altura de 5,18 m, tendríamos:

Si $v_1 = 0$; $z_1 = 5{,}18$ m $\rightarrow (9{,}81)(5{,}18) + \frac{1}{2}(0) = (9{,}81)(0) + \frac{1}{2} v_2^2$

$v_2 = ?$; $z_2 = 0$ $\qquad v_2 = 10{,}08$ m/s $< >$ 36,3 km/hr

4.3. Recordatorio del capítulo de densidades de flujo en fenómenos de transporte

4.3.1. Definiciones según la teoría cinética de gases

Según la teoría cinética de gases:

Velocidad media molecular: $$\vec{\bar{v}}_i = \frac{1}{n_i} \int_0^\infty \vec{v}_i f_i \, d\vec{v}_i \qquad [4.27]$$

donde:

$\vec{v}_i$ = Velocidad de molécula i.

n_i = Número de moléculas del componente i por unidad de volumen.

f_i = Función de distribución de velocidades de moléculas del componente i.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad media másica} \\ \text{o velocidad de la corriente} \end{array} \right\} \vec{v} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^{c} n_i m_i \vec{\bar{v}}_i \qquad [4.28]$$

$$\rho = \sum_{i=1}^{c} n_i m_i \qquad [4.29]$$

m_i = Es la masa de la molécula i.

ρ = La concentración másica total de los componentes de la mezcla multicomponente.

Velocidad media molar: $$\vec{v}^* = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{c} n_i \vec{\bar{v}}_i = \frac{1}{\left(\frac{n}{N}\right)} \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{n_i}{N}\right) \vec{\bar{v}}_i \qquad [4.30]$$

$$n = \sum_{i=1}^{c} n_i \qquad [4.31]$$

N = Número de Avogadro.

Otras expresiones de velocidades son las siguientes:

Velocidad molecular relativa: $$\vec{V}_i = \vec{v}_i - \vec{v} \qquad [4.32]$$

Velocidad másica de difusión: $$\vec{\bar{V}}_i = \vec{\bar{v}}_i - \vec{v} \qquad [4.33]$$

Velocidad molar de difusión: $$\vec{\bar{V}}_i^* = \vec{\bar{v}}_i - \vec{v}^* \qquad [4.34]$$

Podemos escribir:

$$\vec{\vec{V}}_i = \vec{\vec{v}}_i - \vec{v} = \frac{1}{n_i}\int_0^\infty \vec{v}_i f_i d\vec{v}_i - \vec{v} = \frac{1}{n_i}\int_0^\infty \vec{v}_i f_i d\vec{v}_i - \vec{v}\,\frac{1}{n_i}\int_0^\infty f_i d\vec{v}_i =$$

$$= \frac{1}{n_i}\int_0^\infty (\vec{v}_i - \vec{v}) f_i d(\vec{v}_i - \vec{v}) = \frac{1}{n_i}\int_0^\infty f_i \vec{V}_i d\vec{V}_i \qquad [4.35]$$

nueva expresión para la velocidad másica de difusión. Otras relaciones son las que se indican a continuación:

$$\sum_{i=1}^{c} n_i m_i \vec{\vec{V}}_i = \sum_{i=1}^{c} n_i m_i (\vec{\vec{v}}_i - \vec{v}) = \vec{v}\cdot\rho - \vec{v}\cdot\rho = 0 \qquad [4.36]$$

$$\sum_{i=1}^{c} n_i \vec{\vec{V}}_i^* = \sum_{i=1}^{c} n_i (\vec{\vec{v}}_i - \vec{v}^*) = n\vec{v}^* - n\vec{v}^* = 0 \qquad [4.37]$$

$$\vec{v}^* = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{c} n_i \vec{\vec{v}}_i = \sum_{i=1}^{c} \frac{n_i}{n}\vec{\vec{v}}_i + \vec{v} - \vec{v}\sum_{i=1}^{c}\frac{n_i}{n} = \vec{v} + \sum_{i=1}^{c}\frac{n_i}{n}(\vec{\vec{v}}_i - \vec{v}) \qquad [4.38]$$

EJEMPLO 4.7.

Imaginemos un recinto E de volumen V, con cinco componentes que identificamos como: 1, 2, 3, 4 y 5; con masas relativas: 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente y números de moléculas por unidad de volumen: 3, 5, 8, 1 y 10 respectivamente. Las velocidades medias moleculares de cada uno de los componentes identificados son: 2, 3, 1, 4 y 1 respectivamente y dadas en unidades cualesquiera. Contruyamos la tabla siguiente:

Componente	n_i	m_i	$\vec{\vec{v}}_i$	$n_i m_i$	$n_i m_i \vec{\vec{v}}_i$	$n_i \vec{\vec{v}}_i$	$\vec{\vec{V}}_i = \vec{\vec{v}}_i - \vec{v}$	$\vec{\vec{V}}_i^* = \vec{\vec{v}}_i - \vec{v}^*$
1	3	1	2	3	6	6	0,615	0,407
2	5	2	3	10	30	15	1,615	1,407
3	8	3	1	24	24	8	−0,385	−0,593
4	1	4	4	4	16	4	2,615	2,407
5	10	5	1	50	50	10	−0,385	−0,593
$\sum_{i=1}^{5}$	27			91	126	43		

A partir de la misma, se puede calcular:

$$n = \sum_{i=1}^{5} n_i = 27 \qquad (1)$$

$$\rho = \sum_{i=1}^{5} n_i m_i = 91 \qquad (2)$$

$$\vec{v} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^{5} n_i m_i \vec{\bar{v}}_i = \frac{126}{91} = 1{,}385 \tag{3}$$

$$\vec{\bar{v}}_i^* = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{5} n_i \vec{\bar{v}}_i = \frac{43}{27} = 1{,}593 \tag{4}$$

En las columnas 8 y 9, se dan los valores correspondientes de las velocidades másica de difusión y molar de difusión que nos indica el desplazamiento relativo de los distintos componentes respecto al valor medio.

4.3.2. Ecuaciones representativas de los flujos de materia. Ecuaciones derivadas

Se dan a continuación:

$$\vec{j}_i = \rho_i(\vec{\bar{v}}_i - \vec{v}) = \rho_i \vec{\bar{V}}_i \tag{4.39}$$

$\vec{j}_i$, es el flujo del componente i a través de una superficie que se mueve con la velocidad de la corriente. Viene dado en unidades másicas.

$$\vec{n}_i = \rho_i \vec{\bar{v}}_i \tag{4.40}$$

$\vec{n}_i$, es el flujo del componente i, a través de una superficie estacionaria. Viene dado en unidades másicas.

$$\vec{j}_i^* = \rho_i(\vec{\bar{v}}_i - \vec{v}^*) = \rho_i \vec{\bar{V}}_i^* \tag{4.41}$$

$\vec{j}_i^*$, es el flujo del componente i, a través de una superficie que se mueve con la velocidad media molar. Se da en unidades másicas.

Teniendo en cuenta el peso molecular M_i, podemos expresar las anteriores ecuaciones en unidades molares:

$$\vec{J}_i = \frac{\vec{j}_i}{M_i} = c_i \vec{\bar{V}}_i \tag{4.42}$$

$\vec{J}_i$, es el flujo, en unidades molares, del componente i, a través de una superficie que se mueve con la velocidad de la corriente.

$$\vec{N}_i = \frac{\vec{n}_i}{M_i} = c_i \vec{\bar{v}}_i \tag{4.43}$$

$\vec{N}_i$, es el flujo, en unidades molares, del componente i, a través de una superficie estacionaria.

$$\vec{J}_i^* = \frac{\vec{j}_i^*}{M_i} = c_i \vec{\bar{V}}_i^* \tag{4.44}$$

$\vec{J}_i^*$, es el flujo, en unidades molares, del componente i, a través de una superficie que se mueve con la velocidad media molar.

Ecuaciones derivadas

Deducimos las siguientes:

$$\sum_i j_i = 0 \qquad [4.45]$$

$$\sum_i j_i^* = 0 \qquad [4.46]$$

$$\sum_i \vec{n}_i = \sum_i \rho_i \vec{\bar{v}}_i = \sum_i n_i m_i \vec{\bar{v}}_i = \rho \vec{v} \qquad [4.47]$$

$$\sum_i \vec{N}_i = \sum_i c_i \vec{\bar{v}}_i = c_t \cdot \vec{v}^* \qquad [4.48]$$

$$\vec{j}_i = \rho_i(\vec{\bar{v}}_i - \vec{v}) = \rho_i \vec{\bar{v}}_i - \rho_i \vec{v} = \vec{n}_i - \frac{\rho_i}{\rho} \cdot \rho \cdot \vec{v} = \vec{n}_i - w_i \sum_i \vec{n}_i \qquad [4.49]$$

$$\vec{J}_i^* = c_i(\vec{\bar{v}}_i - \vec{v}^*) = c_i \vec{\bar{v}}_i - c_i \vec{v}^* = \vec{N}_i - \frac{c_i}{c_t} \cdot c_t \cdot \vec{v}^* = \vec{N}_i - x_i \sum_i \vec{N}_i \qquad [4.50]$$

$$\vec{j}_i = \rho_i(\vec{\bar{v}}_i - \vec{v}) = \rho_i[(\vec{\bar{v}}_i - \vec{v}^*) + (\vec{v}^* - \vec{v})] = \vec{j}_i^* + \rho_i(\vec{v}^* - \vec{v}) \qquad [4.51]$$

Dividiendo por M_i, peso molecular del componente i:

$$[4.51] \rightarrow \qquad \vec{J}_i = \vec{J}_i^* + c_i(\vec{v}^* - \vec{v}) \qquad [4.52]$$

Aplicando a mezclas binarias:

$$\left.\begin{aligned} \vec{J}_A &= \vec{J}_A^* + c_A(\vec{v}^* - \vec{v}) \\ \vec{J}_B &= \vec{J}_B^* + c_B(\vec{v}^* - \vec{v}) \end{aligned}\right\}$$

$$\vec{J}_A + \vec{J}_B = \vec{J}_A^* + \vec{J}_B^* + (c_A + c_B)(\vec{v}^* - \vec{v}) = 0 + c_t(\vec{v}^* - \vec{v}) \qquad [4.53]$$

$$\vec{J}_A^* = \vec{J}_A - c_A \frac{\vec{J}_A + \vec{J}_B}{c_t} = \vec{J}_A - x_A(\vec{J}_A + \vec{J}_B) = \vec{J}_A - x_A\vec{J}_A - x_A\vec{J}_B = (1 - x_A)\vec{J}_A - x_A\vec{J}_B =$$

$$= x_B \frac{\vec{j}_A}{M_A} - \frac{\vec{j}_B}{M_B} x_A = x_B \frac{\vec{j}_A}{M_A} - \frac{(-\vec{j}_A)}{M_B} x_A = \vec{j}_A \left(\frac{x_B}{M_A} + \frac{x_A}{M_B}\right) =$$

$$= \vec{j}_A \frac{\frac{n_B}{n_t} \cdot M_B + \frac{n_A}{n_t} \cdot M_A}{M_A M_B} = \vec{j}_A \frac{\frac{m_B + m_A}{n_t}}{M_A M_B} = \vec{j}_A \frac{M}{M_A M_B} \qquad [4.54]$$

4.4. Recordatorio sobre el teorema del transporte

Considérese el fluido contenido en un recinto E de volumen V, cuya superficie real o ficticia es permeable a los componentes del fluido y que cada elemento diferencial de la misma se mueve con la velocidad de la corriente. π, es una función continua de la posición y del tiempo, y $\vec{n}$ es el vector unitario normal al elemento de superficie $\vec{dS}$. Aplicamos al mismo lo siguiente:

i) Teorema de Leibnitz:

$$\frac{d}{dt}\int_V \pi\, dV = \int_V \frac{\partial \pi}{\partial t}\, dV + \int_S \pi(\vec{v}\cdot\vec{n})\, dS \qquad [4.55]$$

ii) Teorema de la divergencia de Gauss-Ostrogadskii:

$$\int_S \pi(\vec{v}\cdot\vec{n})\, dS = \int_V \nabla\cdot(\pi\vec{v})\, dV \qquad [4.56]$$

iii) Derivada sustantiva o siguiendo al movimiento:

$$\frac{D\pi}{Dt} = \frac{\partial \pi}{\partial t} + v_x\frac{\partial \pi}{\partial x} + v_y\frac{\partial \pi}{\partial y} + v_z\frac{\partial \pi}{\partial z} = \frac{\partial \pi}{\partial t} + \vec{v}\cdot\nabla\pi \qquad [4.57]$$

iv) Cálculo diferencial:

$$\nabla\cdot(\pi\vec{v}) = \pi\nabla\cdot\vec{v} + \vec{v}\cdot\nabla\pi \qquad [4.58]$$

Teniendo en cuenta las Ecuaciones [4.55], [4.56], [4.57] y [4.58], se tiene:

$$\frac{d}{dt}\int_V \pi\, dV = \int_V \frac{\partial \pi}{\partial t}\, dV + \int_S \pi(\vec{v}\cdot\vec{n})\, dS = \int_V \frac{\partial \pi}{\partial t}\, dV + \int_V \nabla\cdot(\pi\vec{v})\, dV =$$

$$= \int_V \left[\frac{\partial \pi}{\partial t} + \nabla\cdot(\pi\vec{v})\right] dV = \int_V \left[\frac{D\pi}{Dt} + \pi\nabla\cdot\vec{v}\right] dV \qquad [4.59]$$

Particularización:

$$\text{Masa} = M = \int_V \rho\, dV \qquad [4.60]$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d}{dt}\int_V \rho\, dV = 0 \qquad [4.61]$$

$$\left.\begin{matrix}[4.59]\\ [4.61]\end{matrix}\right\} \rightarrow \int_V \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho\vec{v})\right] dV = \int_V \left[\frac{D\rho}{Dt} + \rho\nabla\cdot\vec{v}\right] dV = 0 \qquad [4.62]$$

$$\therefore \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho\vec{v}) = 0 \quad \therefore \quad \frac{D\rho}{Dt} + \rho\nabla\cdot\vec{v} = 0 \qquad [4.63]$$

expresiones de la ecuación de continuidad del fluido. Teniendo en cuenta:

$$\rho\frac{D(\pi/\rho)}{Dt} = \frac{D\pi}{Dt} - \frac{\pi}{\rho}\frac{D\rho}{Dt} = \frac{D\pi}{Dt} + \pi\nabla\cdot\vec{v} \qquad [4.64]$$

$$\left.\begin{matrix}[4.59]\\[4.64]\end{matrix}\right\}\rightarrow \frac{d}{dt}\int_V \pi\, dV = \int_V \left[\frac{\partial \pi}{\partial t} + \nabla\cdot(\pi\vec{v})\right] dV = \int_V \left[\frac{D\pi}{Dt} + \pi\nabla\cdot\vec{v}\right] dV = \int_V \rho\,\frac{D(\pi/\rho)}{Dt}\, dV \qquad [4.65]$$

Ecuación [4.65], representativa del teorema del transporte, en la que se observan nuevas expresiones para el mismo.

4.5. Ecuación general de conservación, cambio o continuidad de cualquier propiedad extensiva desde un punto de vista microscópico

En la Figura 4.1, que se repite a continuación, se representa un fluido confinado en un recinto E de volumen V rodeado por una superficie $\vec{S}$, real o ficticia cuyos elementos $d\vec{S}$ se mueven con una velocidad de la corriente $\vec{v}$. La superficie es permeable a los componentes del fluido, que es de tal naturaleza, que la concentración de propiedad extensiva π en el mismo es una función continua de la posición y del tiempo.

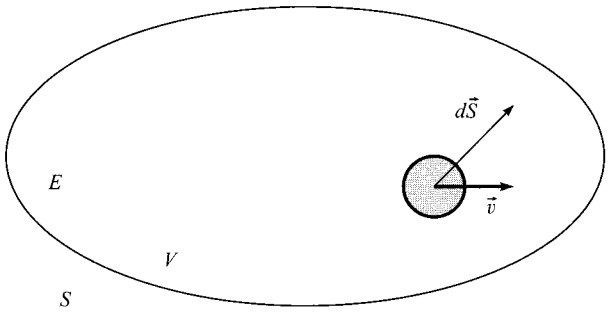


Figura 4.1. Fluido confinado en un recinto E de volumen V, cuya superficie envolvente S, real o ficticia permite el flujo del mismo por convección forzada o por gradientes de concentración de propiedad.

Un balance de propiedad extensiva: materia, cantidad de movimiento y energía, se puede expresar como se escribe a continuación:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Aumento}\\ \text{de cantidad}\\ \text{de propiedad}\\ \text{en } E\text{, por unidad}\\ \text{de tiempo}\end{matrix}\right\} = -\left\{\begin{matrix}\text{Caudal neto}\\ \text{de propiedad que abandona}\\ E \text{ a través de } S\text{, debido}\\ \text{a gradientes}\\ \text{de concentración}\\ \text{de propiedad}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{Generación}\\ \text{de propiedad}\\ \text{en el interior}\\ \text{de } E\text{, por unidad}\\ \text{de tiempo}\end{matrix}\right\} \qquad [4.1]$$

o bien:

$$\frac{d}{dt}\int_E \pi\, dV = -\int_E \vec{\vec{\phi}}\cdot d\vec{S} + \int_E G\, dV \qquad [4.2]$$

donde:

$\vec{\vec{\phi}}$ = Es el flujo de propiedad teniendo carácter vectorial para el transporte de materia y energía, y tensorial para el transporte de cantidad de movimiento.

G = La generación de propiedad en el interior de E.

Aplicando el teorema del transporte y transformando la integral de superficie del segundo miembro (primer término) en integral de volumen, se tiene:

$$\int_E \rho \frac{D(\pi/\rho)}{Dt}\, dt = -\int_E \left(\nabla \cdot \vec{\vec{\phi}}^{o}\right) dV + \int_E G\, dV \quad \therefore \quad \int_E \left[\rho \frac{D(\pi/\rho)}{Dt} + \nabla \cdot \vec{\vec{\phi}}^{o} - G\right] dV = 0 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \rho \frac{D(\pi/\rho)}{Dt} = \rho\left[\frac{\partial(\pi/\rho)}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla\left(\frac{\pi}{\rho}\right)\right] = \frac{D\pi}{Dt} + \pi \nabla \cdot \vec{v} = \frac{\partial \pi}{\partial t} + \nabla \cdot (\pi \vec{v}) = -\nabla \cdot \vec{\vec{\phi}}^{o} + G \qquad [4.66]$$

Ecuación general de conservación, cambio o continuidad de cualquier propiedad extensiva

4.5.1. Ecuación general de conservación de materia. Ecuaciones derivadas

Aplicando [4.66] al transporte de materia:

$$\pi = \rho_i \quad ; \quad \vec{\vec{\phi}}^{o} = \vec{j}_i \quad ; \quad G = r_i, R_i \qquad [4.67]$$

$$\frac{D\rho_i}{Dt} + \rho_i \nabla \cdot \vec{v} = -\nabla \cdot \vec{j}_i + r_i \qquad [4.68]$$

Sumando para todos los componentes:

$$\frac{D}{Dt}\left(\sum_i \rho_i\right) + \left(\sum_i \rho_i\right) \nabla \cdot \vec{v} = -\nabla \cdot \left(\sum_i \vec{j}_i\right) + \sum_i r_i \qquad [4.69]$$

$$\sum_i \vec{j}_i = 0 \qquad [4.70]$$

$$\sum_i r_i = 0 \qquad [4.71]$$

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \vec{v} = 0 \qquad [4.72]$$

Ecuación de continuidad total del fluido

Otras expresiones de las ecuaciones de conservación del componente i, son las que se dan a continuación:

$$\left.\begin{array}{l} [4.39]: \ \vec{j}_i = \rho_i(\vec{\vec{v}}_i - \vec{v}) \\ [4.40]: \ \vec{n}_i = \rho_i \vec{\vec{v}}_i \end{array}\right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \vec{j}_i = \vec{n}_i - \rho_i \cdot \vec{v} \quad \Rightarrow \quad -\nabla \cdot \vec{j}_i = -\nabla \cdot \vec{n}_i + \nabla \cdot (\rho_i \cdot \vec{v})$$

$$[4.68] \rightarrow \quad \frac{D\rho_i}{Dt} + \rho_i \nabla \cdot \vec{v} = [-\nabla \cdot \vec{n}_i + \nabla \cdot (\rho_i \cdot \vec{v})] + r_i \quad \therefore \quad \frac{D\rho_i}{Dt} - \vec{v} \nabla \rho_i = -\nabla \cdot \vec{n}_i + r_i \qquad [4.73]$$

Ecuación de conservación del componente i en función de la densidad de flujo $\vec{n}_i$, en unidades másicas, para un plano estacionario

Teniendo en cuenta la relación existente entre $\vec{j}_i$ y $\vec{j}_i^*$, se tiene:

[4.51]: $$\vec{j}_i = \vec{j}_i^* + \rho_i(\vec{v}^* - \vec{v}) \quad \Rightarrow \quad -\nabla\cdot\vec{j}_i = -\nabla\cdot\vec{j}_i^* - \nabla(\rho_i\vec{v}^*) + \nabla\cdot(\rho_i\vec{v})$$

[4.68] → $$\frac{D\rho_i}{Dt} + \rho_i\nabla\cdot\vec{v} = [-\nabla\cdot\vec{j}_i^* - \nabla\cdot(\rho_i\vec{v}^*) + \nabla\cdot(\rho_i\vec{v})] + r_i \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{D\rho_i}{Dt} + \nabla\cdot(\rho_i\vec{v}^*) - \vec{v}\nabla\cdot\rho_i = -\nabla\cdot\vec{j}_i^* + r_i \qquad [4.74]$$

Ecuación de conservación del componente i, en función de la densidad de flujo $\vec{j}_i^*$, en unidades másicas, para un plano que se mueve con la velocidad molar de la corriente

Dividiendo por M_i, peso molecular del componente i la Ecuación [4.68]:

[4.68] → $$\frac{1}{M_i}\frac{D\rho_i}{Dt} + \frac{\rho_i}{M_i}\nabla\cdot\vec{v} = -\nabla\cdot\frac{\vec{j}_i}{M_i} + \frac{r_i}{M_i} \quad \therefore \quad \frac{Dc_i}{Dt} + c_i\cdot\vec{v} = -\nabla\cdot\vec{J}_i + \vec{R}_i \qquad [4.75]$$

Ecuación de conservación del componente i, en unidades molares, para un plano que se mueve con la velocidad de la corriente

Análogamente:

[4.73] → $$\frac{1}{M_i}\frac{D\rho_i}{Dt} - \vec{v}\nabla\frac{\rho_i}{M_i} = -\nabla\cdot\frac{\vec{n}_i}{M_i} + \frac{r_i}{M_i} \quad \therefore \quad \frac{Dc_i}{Dt} - \vec{v}\nabla c_i = -\nabla\cdot\vec{N}_i + R_i \qquad [4.76]$$

Ecuación de conservación del componente i, en unidades molares, para un plano estacionario

Teniendo en cuenta la relación entre $\vec{J}_i$ y $\vec{J}_i^*$:

[4.52]: $$\vec{J}_i = \vec{J}_i^* + c_i(\vec{v}^* - \vec{v}) \quad \Rightarrow \quad -\nabla\cdot\vec{J}_i = -\nabla\cdot\vec{J}_i^* - \nabla(c_i\vec{v}^*) + \nabla\cdot(c_i\cdot\vec{v})$$

[4.75] → $$\frac{Dc_i}{Dt} + c_i\nabla\cdot\vec{v} = [-\nabla\cdot\vec{J}_i^* - \nabla\cdot(c_i\cdot\vec{v}^*) + \nabla(c_i\cdot\vec{v})] + R_i \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{Dc_i}{Dt} + \nabla\cdot(c_i\cdot\vec{v}^*) - \vec{v}\nabla c_i = -\nabla\cdot\vec{J}_i^* + R_i \qquad [4.76]$$

Ecuación de conservación del componente i, en unidades molares para un plano que se mueve con la velocidad molar de la corriente

Sumando para todos los componentes:

[4.76] → $$\frac{Dc_t}{Dt} + \nabla\cdot(c_t\cdot\vec{v}^*) - \vec{v}\nabla c_t = \sum_i R_i \qquad [4.77]$$

Ecuación de conservación total en unidades molares, en función de la velocidad molar $\vec{v}^*$ y de la velocidad de reacción R_i

4.5.2. Ecuación de conservación de cantidad de movimiento. Ecuaciones derivadas

Aplicando al transporte de cantidad de movimiento:

$$\pi = \rho\vec{v} \quad ; \quad \overline{\overline{\phi}} = -\overline{\overline{R}} \tag{4.78}$$

$\overline{\overline{R}}$ es el tensor viscoso o extratensor de tensiones.

Para un campo gravitatorio:

$$\sum_i \rho_i \vec{f}_{mi} = \left(\sum_i \rho_i\right)\vec{f}_m = \rho\,\vec{f}_m = \rho\vec{g} \tag{4.79}$$

$\vec{f}_{mi}$ es el vector campo genérico; $\vec{f}_m$, es el vector campo específico para la materia, que en el caso del campo gravitatorio, toma el valor $\vec{g}$, aceleración de la gravedad, o constante gravitacional.

$$\int_E G\,dV = -\int_E p\,d\vec{S} + \int_E \rho\vec{g}\,dV \tag{4.80}$$

$$\int_E G\,dV = -\int_E (\nabla p)\,dV + \int_E \rho\vec{g}\,dV = \int_E (-\nabla p + \rho\vec{g})\,dV \tag{4.81}$$

$$\therefore \quad G = -\nabla p + \rho\vec{g} \tag{4.82}$$

$$\left.\begin{matrix}[4.78],\ [4.82]\\ [4.66]\end{matrix}\right\} \Rightarrow \quad \rho\frac{D\vec{v}}{Dt} = \nabla\cdot\overline{\overline{R}} - \vec{\nabla}p + \rho\vec{g} \tag{4.83}$$

Ecuación vectorial de conservación de cantidad de movimiento en función del tensor viscoso $\overline{\overline{R}}$

Teniendo en cuenta la relación entre el tensor de tensiones $\overline{\overline{T}}$ y el tensor viscoso $\overline{\overline{R}}$, se tiene:

$$\overline{\overline{T}} = -p\cdot\overline{\overline{e}} + \overline{\overline{R}} \quad \therefore \quad \nabla\cdot\overline{\overline{T}} = -\nabla p + \nabla\cdot\overline{\overline{R}} \tag{4.84}$$

Sustituyendo en [4.83]:

$$\rho\frac{D\vec{v}}{Dt} = \nabla\cdot\overline{\overline{T}} + \rho\vec{g} \tag{4.85}$$

Ecuación de conservación de cantidad de movimiento en función del tensor de tensiones $\overline{\overline{T}}$

Multiplicando escalarmente cada miembro de la Ecuación [4.83] por $\vec{v}$, se tiene:

$$\vec{v}\cdot\left(\rho\frac{D\vec{v}}{Dt}\right) = \rho\frac{D}{Dt}\left(\frac{1}{2}v^2\right) = \vec{v}\cdot(\nabla\cdot\overline{\overline{T}}) + \vec{v}\cdot(\rho\vec{g}) \tag{4.86}$$

Ecuación de conservación de la energía cinética por unidad de volumen

Multiplicando vectorialmente cada miembro de la Ecuación [4.85] por $\vec{r}$, vector posición, se tiene:

$$\vec{r} \times \left(\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} \right) = \vec{r} \times (\nabla \cdot \vec{\vec{T}}) + \vec{r} \times (\rho \vec{g}) \qquad [4.87]$$

Ecuación de conservación del momento de la cantidad de movimiento

Casos particulares:

Consideremos un fluido newtoniano, sin reacción química:

$$r_i, R_i = 0 \Rightarrow \begin{cases} \text{Materia: } \dfrac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \vec{v} = 0 & [4.72] \\ \text{Cantidad de movimiento: } \rho \dfrac{D\vec{v}}{Dt} = \nabla \cdot \vec{\vec{R}} - \nabla p + \rho \vec{g} & [4.73] \end{cases}$$

si además su flujo es incompresible:

Materia: $$\overset{0}{\cancel{\frac{D\rho}{Dt}}} + \rho \nabla \vec{v} = 0 \quad \therefore \quad \nabla \cdot \vec{v} = 0 \qquad [4.88]$$

Cantidad de movimiento: $$\vec{\vec{R}} = 2\mu \vec{\vec{D}} \rightarrow \rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \nabla(2\mu \vec{\vec{D}}) - \nabla p + \rho \vec{g} \qquad [4.89]$$

Si μ = cte: $$\nabla(2\mu \vec{\vec{D}}) = 2\mu \nabla(\vec{\vec{D}}) = \mu \nabla^2 \vec{v} \qquad [4.90]$$

Materia: $$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \qquad [4.88]$$

Cantidad de movimiento: $$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \mu \nabla^2 \vec{v} - \nabla p + \rho \vec{g} \quad \therefore \qquad [4.91]$$

$$\therefore \quad \rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \mu \nabla^2 \vec{v} - \nabla p'$$

Donde: $$-\nabla p' = -\nabla p + \rho \vec{g} \qquad [4.92]$$

EJEMPLO 4.8.

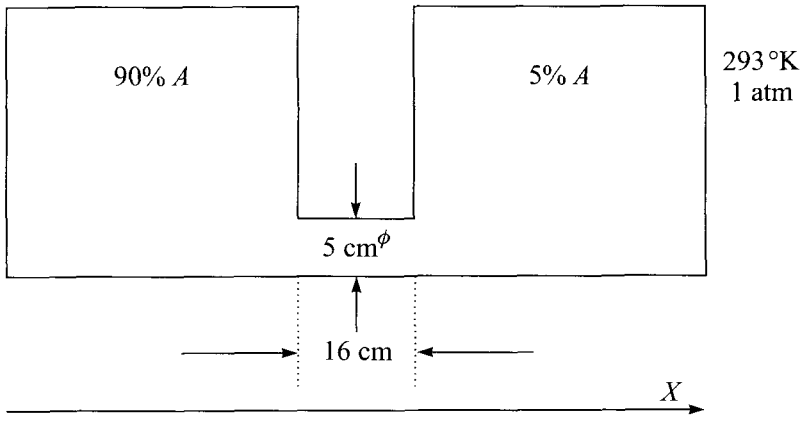
Dos tanques de grandes dimensiones, llenos con diferentes mezclas de argon y neon a 293 °K y 1 atm se conectan mediante un tubo de 5 cm de diámetro interno y 16 cm de longitud. Si la concentración molar de argon en uno de los tanques es de 90% y en el otro de 5%, dibujar el perfil de concentraciones a lo largo del tubo.

Datos y notas:

Supóngase que ambos gases se comportan como perfectos, que la composición es uniforme en cada tanque y que la transferencia de materia a través del tubo de conexión se realiza únicamente por difusión.

La difusividad del argon en neon puede considerarse constante e igual a 0,329 cm^2/s.

Solución:



Ecuación de continuidad del componente A:

$$\frac{Dc_A}{Dt} + \nabla \cdot (c_A \vec{v}^*) - \vec{v}\nabla c_A = -\nabla \vec{J}_A^* + R_A \quad \therefore \tag{4.76}$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \vec{v}\nabla \not{c}_A + \nabla \cdot (c_A \cdot \vec{v}^*) - \vec{v}\not{\nabla} c_A = -\nabla \cdot \vec{J}_A^* + R_A$$

Aplicando la ley de Fick: $\vec{J}_A^* = -D_{AB}\nabla c_A$, y sustituyendo en la ecuación anterior se llega a:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \nabla \cdot (c_A \vec{v}^*) = D_{AB}\nabla^2 c_A + R_A \tag{1}$$

Teniendo en cuenta las restricciones de régimen estacionario y no existencia de flujo másico y de reacción química se tiene:

$$\frac{dc_A}{dt} = 0 \quad ; \quad \vec{v}^* = 0 \quad ; \quad R_A = 0$$

$$(1) \rightarrow \qquad \nabla^2 c_A = 0 \tag{2}$$

Por verificarse la transferencia de materia en una única dirección:

$$(2) \rightarrow \qquad \frac{d^2 c_A}{dx^2} = 0 \tag{3}$$

Aplicando la ley de gases perfectos:

$$c_A = \frac{P \cdot y_A}{RT} \tag{4}$$

donde:

P = Es la presión total.

y_A = La fracción molar de A, y sustituyendo en (3), se obtiene:

$$\frac{d^2y_A}{dx^2} = 0 \tag{5}$$

que habrá que resolver con las condiciones límites:

$$\begin{cases} x = 0 \rightarrow y_A = 0{,}90 & (6) \\ x = 0{,}16 \rightarrow y_A = 0{,}05 & (7) \end{cases}$$

Integrando:

$$(5) \rightarrow \qquad \frac{dy_A}{dx} = c_1 \quad \therefore \quad y_A = c_1 x + c_2 \tag{8}$$

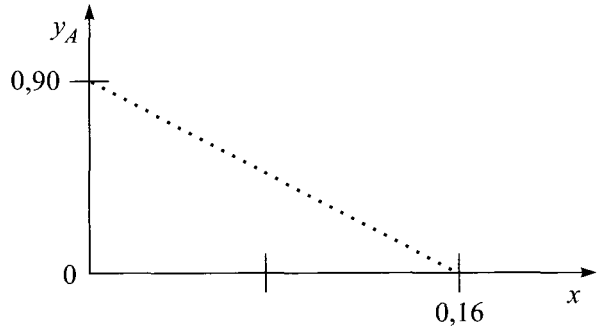
Sustituyendo las expresiones dadas en (6) y (7), en (8), y resolviendo se tiene:

$$\left.\begin{aligned} 0{,}90 &= c_1 \cdot 0 + c_2 \\ 0{,}05 &= c_1 \cdot 0{,}16 + c_2 \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} c_1 &= -5{,}313 \\ c_2 &= 0{,}90 \end{aligned}$$

Sustituyendo los valores encontrados para las constantes de integración c_1 y c_2, en la Ecuación (8), se tiene:

$$y_A = -5{,}313x + 0{,}90 \tag{9}$$

Ecuación de una línea recta cuya representación se da a continuación:



El flujo para la transferencia de materia toma la forma:

$$\phi_{AB} = -D_{AB}\frac{dc_A}{dx} = -D_{AB}\frac{d}{dx}\left(\frac{Py_A}{RT}\right) = -\frac{D_{AB}P}{RT}\frac{dy_A}{dx}$$

El valor del gradiente se obtiene de la Ecuación [9]:

$$\frac{dy_A}{dx} = -5{,}313$$

y sustituyendo en la expresión del flujo, quedaría:

$$\phi_{AB} = -(0{,}329)\frac{1}{(0{,}082)(293)(10^3)}(-5{,}313) = 7{,}275 \cdot 10^{-5}\ \text{mol/cm}^2 \cdot \text{s}$$

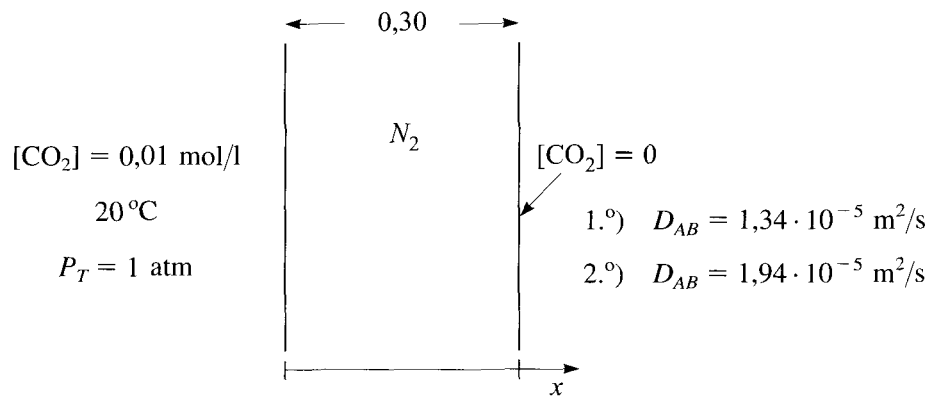
EJEMPLO 4.9.

La concentración de CO_2 en una de las superficies límite de una película estacionaria de N_2 es de 0,01 mol/litro a 20 °C y 1 atm de presión total. Calcular la densidad de flujo de transferencia de materia por difusión, si el espesor efectivo de la película es 0,30 cm y la concentración de CO_2 en la otra superficie límite es nula. Dibujar el perfil de concentración de CO_2 en la película estacionaria. Realizar el mismo cálculo a través de una película estacionaria de agua.

Datos y notas:

En el primer caso, ambos gases pueden considerarse como perfectos; la difusividad del CO_2 en N_2 puede considerarse constante e igual a $1{,}34 \cdot 10^{-5}$ m^2/seg; la difusividad del CO_2 en agua vale $1{,}94 \cdot 10^{-5}$ m^2/seg.

Solución:



Ecuación de conservación total:

$$\frac{Dc_t}{Dt} + \nabla(c_t\vec{v}^*) - \vec{v}\nabla c_t = \sum_i R_i \quad \therefore$$

$$\left(\frac{\partial c_t}{\partial t} + \cancel{\vec{v}\nabla c_t}^{\,0}\right) + (c_t\nabla\vec{v}^* + \cancel{\vec{v}\nabla c_t}^{\,0}) - \cancel{\vec{v}\nabla c_t}^{\,0} = \sum_i R_i$$

Supuesto alcanzado el régimen estacionario:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = 0$$

Quedando pues:

$$c_t\nabla\vec{v}^* = \sum_i R_i \qquad (1)$$

Ecuación de conservación del componente A:

$$\frac{Dc_A}{Dt} + \nabla(c_A\vec{v}^*) - \vec{v}\nabla c_A = -\nabla\cdot\vec{J}_A^* + R_A \quad \therefore$$

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial t} + \vec{v}\nabla c_A\right) + (\vec{v}^*\nabla c_A + c_A\nabla\vec{v}^*) - \vec{v}\nabla c_A = -\nabla\vec{J}_A^* + R_A$$

Sustituyendo $\vec{J}_A^*$ por su expresión dada por la ley de Fick:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \vec{v}^*\nabla c_A = D_{AB}\nabla^2 c_A + R_A - c_A\frac{\sum R_i}{c_t} =$$

$$= D_{AB}\nabla^2 c_A + \frac{R_A(c_A + c_B) - c_A(R_A + R_B)}{c_t} =$$

$$= D_{AB}\nabla^2 c_A + \frac{1}{c_t}(c_B R_A - c_A R_B) \tag{2}$$

Supuesto alcanzado el régimen estacionario y teniendo en cuenta que no hay reacción química:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0 \tag{3}$$

$$R_A = R_B = 0 \tag{4}$$

(4), (1) $\rightarrow$

$$\nabla\vec{v}^* = 0 \tag{5}$$

(3), (4), (2) $\rightarrow$

$$\vec{v}^*\nabla c_A = D_{AB}\nabla^2 c_A \tag{6}$$

(5) $\rightarrow$

$$\frac{dv_x^*}{dx} = 0 \quad \therefore \quad v_x^* = \text{cte} \tag{7}$$

(6) $\rightarrow$

$$\vec{v}_x^*\frac{dc_A}{dx} = D_{AB}\frac{d^2c_A}{dx^2} \tag{8}$$

Teniendo en cuenta la expresión de relación de $\vec{J}_B^*$ con $\vec{N}_B$:

$$\vec{J}_B^* = \vec{N}_B - x_B\sum_i \vec{N}_i \quad \therefore \quad \vec{N}_B = \vec{J}_B^* + x_B\left(\sum_i \vec{N}_i\right) =$$

$$= \vec{J}_B^* + x_B(c_t\vec{v}_x^*) = \vec{J}_B^* + c_B\vec{v}_x^* = -D_{BA}\frac{dc_B}{dx} + c_B\vec{v}_x^* = 0 \tag{9}$$

$$\therefore \quad \vec{v}_x^* = \frac{D_{BA}}{c_B}\frac{dc_B}{dx} \tag{10}$$

Al ser la presión total constante:

$$c_T = c_A + c_B = \text{cte} \quad \therefore \quad \frac{dc_A}{dx} = -\frac{dc_B}{dx} \quad ; \quad D_{AB} = D_{BA} \tag{11}$$

(10), (11) $\rightarrow$

$$\vec{v}_x^* = -\frac{D_{AB}}{c_t - c_A}\frac{dc_A}{dx} = \text{cte} \tag{12}$$

(8), (12) $\rightarrow$

$$\left(-\frac{D_{AB}}{c_t - c_A}\frac{dc_A}{dx}\right)\frac{dc_A}{dx} = D_{AB}\frac{d^2c_A}{dx^2} \tag{13}$$

Haciendo el cambio de variables:

$$z = \frac{1}{c_t - c_A}\frac{dc_A}{dx} \tag{14}$$

$$\frac{dz}{dx} = \frac{1}{(c_t - c_A)^2}\left(\frac{dc_A}{dx}\right)\left(\frac{dc_A}{dx}\right) + \frac{1}{(c_t - c_A)}\frac{d^2c_A}{dx^2} \tag{15}$$

$$\therefore \quad (c_t - c_A)\frac{dz}{dx} = \frac{1}{(c_t - c_A)}\frac{dc_A}{dx}\frac{dc_A}{dx} + \frac{d^2c_A}{dx^2} = 0$$

$$(c_t - c_A)\frac{dz}{dx} = 0 \quad \therefore \quad \frac{dz}{dx} = 0 \quad \therefore \quad z = \text{cte} = c_1' \tag{16}$$

$$\frac{1}{c_t - c_A}\frac{dc_A}{dx} = c_1' \quad \therefore \quad -\frac{dc_A}{c_t - c_A} = c_1\,dx \quad \Rightarrow \quad \ln(c_t - c_A) = c_1x + c_2 \tag{17}$$

Teniendo en cuenta las condiciones límites:

$$\left.\begin{array}{lll} x = 0 \rightarrow c_A = 0{,}01 & \Rightarrow & \ln(c_t - 0{,}01) = c_1 \cdot 0 + c_2 \\ x = 0{,}003 \rightarrow c_A = 0 & \Rightarrow & \ln(c_t - 0) = c_1 \cdot 0{,}003 + c_2 \end{array}\right\}$$

y evaluando la concentración total c_T:

$$c_t = \frac{p_T}{RT} = \frac{1}{(0{,}082)(293)} = 0{,}0415 \text{ mol/l}$$

Resolviendo:

$$c_2 = -3{,}45$$

$$c_1 = 40$$

y sustituyendo:

$$\ln(0{,}0415 - c_A) = 40x - 3{,}45 \quad \therefore \quad c_A = 0{,}0415 - e^{(40x - 3{,}45)} \tag{18}$$

La expresión del flujo para el componente A:

$$\vec{J}_A^* = \vec{N}_A - x_A \sum_i \vec{N}_i \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \vec{N}_A = \vec{J}_A^* + x_A(c_t \cdot \vec{v}^*) = \vec{J}_A^* + c_A \vec{v}^* = -D_{AB} \frac{dc_A}{dx} + c_A v_x^*$$

$$\therefore \quad N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dx} + c_A \left(-\frac{D_{AB}}{c_t - c_A} \frac{dc_A}{dx} \right) = -D_{AB} \frac{dc_A}{dx} \left(1 + \frac{c_A}{c_t - c_A} \right) \tag{19}$$

Evaluando $\dfrac{dc_A}{dx}$, y sustituyendo en la Ecuación (19) se llega a:

$$N_A = -D_{AB}[-40 \cdot e^{(40x-3,45)}] \left[\frac{c_t - c_A + c_A}{c_t - c_A} \right] = -D_{AB}[-40 \cdot e^{(40x-3,45)}] \frac{0,0415}{e^{(40x-3,45)}} = 1,66 D_{AB} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad N_A = (1,66)(1,34 \cdot 10^{-5}) \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} = 0,222 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \quad \therefore \quad 0,08 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{hr} \tag{20}$$

Capa de agua:

$$c_t = c_A + c_B \quad ; \quad c_B \gg c_A \rightarrow c_t \cong c_B \cong \text{cte} \quad \therefore \quad \frac{dc_t}{dx} = \frac{dc_B}{dx} = 0$$

$$\left[N_B = 0 = -D_{AB} \frac{dc_B}{dx} + c_B v_x^* = 0 + c_B v_x^* = 0 \quad \therefore \quad v_x^* = 0 \right]$$

$$(6) \Rightarrow \qquad 0 = D_{AB} \nabla^2 c_A \quad \therefore \quad \nabla^2 c_A = 0 \quad \therefore \quad \frac{dc_A}{dx} = c_1' \quad \Rightarrow \quad c_A = c_1' x + c_2' \tag{21}$$

Aplicando las condiciones límites y resolviendo para c_1' y c_2':

$$\left.\begin{array}{lll} x = 0 \rightarrow c_A = 0,01 & \Rightarrow & 0,01 = c_1' \cdot 0 + c_2' \\ x = 0,003 \rightarrow c_A = 0 & \Rightarrow & 0 = c_1'(0,003) + c_2' \end{array}\right\} \begin{array}{l} c_1' = -3,33 \\ c_2' = 0,01 \end{array}$$

Sustituyendo los valores encontrados para c_1' y c_2' en la Ecuación (21) se tiene:

$$(21) \Rightarrow \qquad c_A = -3,33x + 0,01 \tag{22}$$

Ecuación (22) *que da el perfil de concentración del componente A, con x*

El flujo para la transferencia de materia:

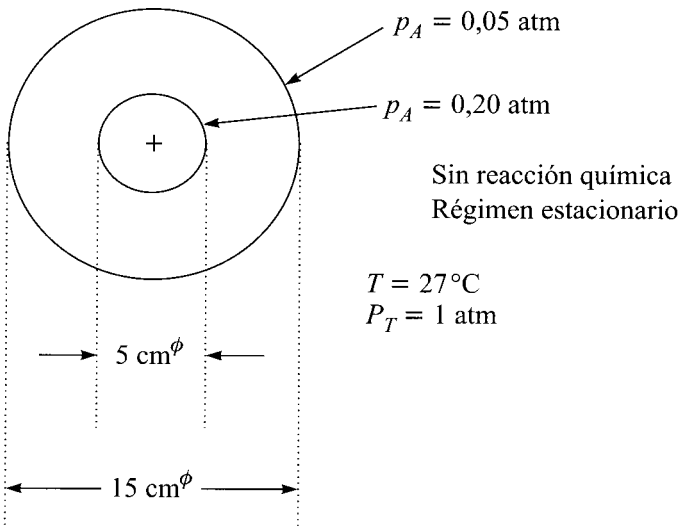
$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dx} = -(1,94 \cdot 10^{-5})(3,33) = 0,648 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \ \therefore \ 0,232 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{h}$$

EJEMPLO 4.10.

Estudiar la difusión de un componente A entre dos envolturas esféricas de un material poroso, tal como se indica en la figura. En la esfera interior se mantiene una presión parcial del gas A, de 0,20 atm, el espacio comprendido entre ambas esferas está ocupado por un gas estacionario B, y la presión parcial de A en el espacio exterior se mantiene igual a 0,05 atm. La difusividad de A en B en estas condiciones vale 0,2 cm^2/seg. El sistema se encuentra a 27 °C y una atmósfera.

Nota:

Supóngase que ambos gases se comportan como perfectos en estas condiciones.



Solución:

Ecuación de conservación de materia total (sin reacción química y régimen estacionario):

$$c_t \nabla \vec{v}^* = \sum_i R_i \rightarrow \nabla \vec{v}^* = 0 \tag{1}$$

Análogamente, la ecuación de conservación del componente A:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \vec{v}^* \nabla c_A = D_{AB} \nabla^2 c_A + \frac{1}{c_t}(c_B R_A - c_A R_B) \rightarrow \vec{v}^* \nabla c_A = D_{AB} \nabla^2 c_A \tag{2}$$

En coordenadas esféricas:

$$(1) \rightarrow \quad \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 v_r^*) + \frac{1}{r \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(v_\theta^* \operatorname{sen}\theta) + \frac{1}{r \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial v_\phi^*}{\partial \phi} = 0 \quad \therefore \quad \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 v_r^*) = 0 \tag{3}$$

$$(2) \rightarrow \quad v_r^* \frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{v_\theta^*}{r}\frac{\partial c_A}{\partial \theta} + \frac{v_\phi^*}{r \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial c_A}{\partial \phi} =$$

$$= D_{AB}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial c_A}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\operatorname{sen}\theta \frac{\partial c_A}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 c_A}{\partial \phi^2}\right] \tag{4}$$

(3) → $$\frac{d}{dr}(r^2 v_r^*) = 0 \quad \therefore \quad v_r^* = \frac{c_1''}{r^2} \tag{5}$$

(4) → $$v_r^* \frac{dc_A}{dr} = D_{AB} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dc_A}{dr}\right) \tag{6}$$

$$N_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{dr} + c_B v_r^* = D_{AB} \frac{dc_A}{dr} + (c_t - c_A) v_r^* = 0 \tag{7}$$

$$\therefore \quad v_r^* = -\frac{D_{AB}}{c_t - c_A} \frac{dc_A}{dr} \tag{8}$$

(8), (6) → $$-\frac{D_{AB}}{c_t - c_A} \frac{dc_A}{dr} \frac{dc_A}{dr} = \frac{D_{AB}}{r^2} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dc_A}{dr}\right) \tag{9}$$

$$\therefore \quad -\frac{1}{c_t - c_A} \frac{dc_A}{dr} \cdot \frac{dc_A}{dr} = \frac{1}{r^2}\left[r^2 \frac{d^2 c_A}{dr^2} + 2r \frac{dc_A}{dr}\right] = \frac{d^2 c_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_A}{dr} \tag{10}$$

Haciendo un cambio de variables:

$$z = \frac{1}{(c_t - c_A)} \frac{dc_A}{dr} \rightarrow \frac{dz}{dr} = \frac{1}{(c_t - c_A)^2}\left(\frac{dc_A}{dr}\right)^2 + \frac{1}{(c_t - c_A)} \frac{d^2 c_A}{dr^2} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad (c_t - c_A) \frac{dz}{dr} = \frac{1}{(c_t - c_A)}\left(\frac{dc_A}{dr}\right)^2 + \frac{d^2 c_A}{dr^2} \tag{11}$$

(11), (10) → $$\frac{dz}{dr} = -\frac{2}{r} z \quad \therefore \quad \frac{dz}{z} = -2 \frac{dr}{r} \quad \Rightarrow \quad \ln z = -2 \ln r + \ln c_1'$$

$$\therefore \quad \ln z = \ln (r^{-2} \cdot c_1') \quad \therefore \quad z = \frac{c_1'}{r^2} \tag{12}$$

Deshaciendo el cambio de variables:

$$z = \frac{1}{(c_t - c_A)} \frac{dc_A}{dr} = \frac{c_1'}{r^2} \quad \therefore \quad \frac{dc_A}{(c_t - c_A)} = c_1' \frac{dr}{r^2} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad -\ln (c_t - c_A) = -\frac{c_1'}{r} + c_2$$

$$\therefore \quad \ln (c_t - c_A) = \frac{c_1'}{r} + c_2' \quad \therefore \quad c_A = c_t - e^{\left(\frac{c_1'}{r} + c_2'\right)} \tag{13}$$

Teniendo en cuenta la ley de gases perfectos:

$$c_t = \frac{p_T}{RT} = \frac{1}{(0{,}082)(300)} = 0{,}0406 \text{ mol/l} \quad \therefore \quad 40{,}6 \text{ mol/m}^3$$

Las condiciones límites son:

$$r = R_i \rightarrow c_A = \frac{0{,}20}{(0{,}082)(300)} = 0{,}00813 \quad \Rightarrow \quad 0{,}00813 = 0{,}0406 - e^{\left(\frac{c'_1}{R_i} + c'_2\right)}$$

$$r = R_e \rightarrow c_A = \frac{0{,}05}{(0{,}082)(300)} = 0{,}00203 \quad \Rightarrow \quad 0{,}00203 = 0{,}0406 - e^{\left(\frac{c'_1}{R_e} + c'_2\right)}$$

$$R_i = 0{,}025 \text{ m}$$

$$R_e = 0{,}075 \text{ m}$$

Resolviendo:

$$c'_1 = -0{,}0064 \tag{14}$$

$$c'_2 = -3{,}164 \tag{15}$$

Sustituyendo los valores dados por (14) y (15) en la Ecuación (13):

$$c_A = 0{,}0406 - e^{-\left(\frac{0{,}0064}{r} + 3{,}164\right)} \tag{16}$$

Expresión del perfil de concentraciones para el componente A en función del radio

El valor del caudal para el componente A:

$$A \cdot N_A = [4\pi R_e^2]\left[-D_{AB}\frac{dc_A}{dr} + c_A v_r^*\right]_{r=R_e} = [4\pi R_e^2]\left[-D_{AB}\frac{dc_A}{dr} - D_{AB}\left(\frac{dc_A}{dr}\right)\left(\frac{c_A}{c_t - c_A}\right)\right] =$$

$$= -D_{AB}\frac{dc_A}{dr}\left[1 + \frac{c_A}{c_t - c_A}\right](4\pi R_e^2) = -4\pi R_e^2 D_{AB}\left(\frac{c_t}{c_t - c_A}\right)_{R_e}\left(\frac{dc_A}{dr}\right)_{R_e} =$$

$$= -4\pi R_e^2 D_{AB}\frac{c_t}{(c_t - c_A)}\frac{(c_t - c_A)}{R_e^2}\cdot c'_1 = -4\pi D_{AB} c'_1 c_t =$$

$$= -(4\pi)(0{,}2 \cdot 10^{-4})(-0{,}0064)(40{,}6)(3600) = 0{,}235 \cdot 10^{-3} \text{ mol/h}$$

4.6. Transferencia de materia por difusión

4.6.1. Planteamiento del problema

De una manera genérica, la resolución de cualquier problema de difusión de un componente *i* en una mezcla multicomponente implicaría la resolución simultánea de las ecuaciones de conservación, cambio o continuidad de materia para cualesquiera de los *c* componentes (o bien *c*-1 ecuaciones de continuidad para los *c*-1 componentes y la ecuación de continuidad global), la ecuación vectorial de conservación de cantidad de movimiento y la correspondiente de la energía. Evidentemente que salvo para casos muy sencillos en que la solución analítica de las ecuaciones diferenciales aludidas es posible, en la mayoría de los casos, la resolución deberá encontrarse a través de los métodos numéricos de resolución de dichas ecuaciones.

Una vez que dispongamos de los perfiles de concentración de cada uno de los componentes, podemos determinar el flujo para cada uno de los mismos y por consiguiente el caudal correspondiente considerando la superficie que atraviesa dicho flujo.

Considérese el caso más específico de la difusión de mezclas binarias de un fluido newtoniano con flujo incompresible, con propiedades físicas y de transporte constantes. Las ecuaciones representativas para este sistema son las siguientes:

Ecuación de continuidad total:

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \qquad [4.88]$$

Ecuación de continuidad para el componente A:

[4.76]: $$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \nabla(c_A \vec{v}^*) = D_{AB}\nabla^2 c_A + R_A \qquad [4.93]$$

Ecuación de conservación de cantidad de movimiento:

[4.91]: $$\rho\left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v}\nabla\vec{v}\right) = \mu\nabla^2\vec{v} - \overrightarrow{\nabla p} + \overrightarrow{\rho g} \qquad [4.94]$$

Ecuación de conservación de la energía:

$$\rho c_p\left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v}\nabla t\right) = k\nabla^2 T \qquad [4.95]$$

Las ecuaciones representativas de los flujos: $\vec{N}_A$, $\vec{J}_A^*$ y de relación entre ellos son respectivamente:

[4.43] → $$\vec{N}_A = c_A\vec{\bar{v}}_A \qquad [4.96]$$

[4.44] → $$\vec{J}_A^* = -c_t D_{AB}\nabla x_A \qquad [4.97]$$

[4.50] → $$\vec{J}_A^* = c_A(\vec{\bar{v}}_A - \vec{v}^*) = \vec{N}_A - x_A(\vec{N}_A + \vec{N}_B) \qquad [4.98]$$

Para este problema, las Ecuaciones [4.88], [4.93], [4.94] y [4.95] han de resolverse simultáneamente para obtener los perfiles de concentración, velocidad y temperatura. Las Ecuaciones [4.96] o [4.97] permitirán encontrar el flujo de materia, que para una superficie que deba atravesar, supondrá determinar el caudal de materia que pasa por la misma.

Supongamos la restricción de temperatura constante, es decir sistema isotermo, entonces no hay que considerar la Ecuación [4.95]; si además $\vec{v}$ es constante, el sistema se simplifica tanto como para solo tener que considerarse las Ecuaciones [4.88] y [4.93] de continuidad total y de continuidad del componente A.

4.6.2. Régimen estacionario: Difusión simple

4.6.2.1. Difusión unidimensional de un gas puro

Supónganse las restricciones adicionales de que el régimen sea estacionario y no exista reacción química, es decir se da una difusión simple. Tenemos entonces:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0 \qquad R_A = 0 \qquad [4.99]$$

Si además se considera la posibilidad de difusión unidimensional de un gas puro:

$$\vec{v} = 0 \rightarrow \nabla^2 c_A = 0 \quad \therefore \quad \nabla^2 p_A = 0 \qquad [4.100]$$

Ecuación a integrar para los siguientes casos:

a) Sólido poroso de sección transversal constante:

En la Figura 4.3 se muestra de forma esquemática este caso particular de flujo por difusión de un gas puro a través de una membrana de sección constante. La Ecuación [4.100] se reduce a:

$$[4.100] \rightarrow \qquad \frac{d^2 c_A}{dx^2} = 0 \qquad [4.101]$$

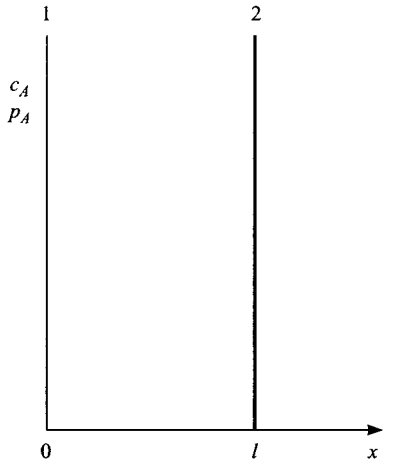


Figura 4.3. Difusión unidimensional de un gas puro a través de un sólido poroso de sección transversal constante.

A integrar con las condiciones límites:

$$x = x_1 \rightarrow c_A = c_{A_1} \qquad [4.102]$$

$$x = x_2 \rightarrow c_A = c_{A_2} \qquad [4.103]$$

De [4.101], [4.102] y [4.103]:

$$c_A = \frac{c_{A_1} - c_{A_2}}{x_1 - x_2}(x - x_1) + c_{A_1} \qquad [4.104]$$

Expresión del perfil de concentraciones para el componente A. El flujo de dicho componente será:

$$N_A = -D_A \frac{dc_A}{dx} = D_A \frac{c_{A_1} - c_{A_2}}{x_2 - x_1} = D_A \frac{\Delta c_A}{l} \qquad [4.105]$$

y el caudal a través de la superficie A, constante, vendrá dado por:

$$(N_A \cdot A) = D_A \cdot A \cdot \frac{\Delta c_A}{l} \qquad [4.106]$$

b) Cilindros huecos de gran longitud:

En la Figura 4.4 se muestra de forma esquemática este caso particular de difusión de un gas puro, radialmente a través de la pared cilíndrica porosa de gran longitud.

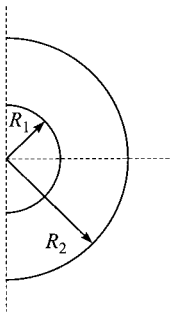


Figura 4.4. Difusión unidimensional radial de un gas puro a través de paredes cilíndricas porosas, de gran longitud.

A partir de la Ecuación [4.100] en coordenadas cilíndricas se llega a:

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{dc_A}{dr}\right) = 0 \qquad [4.107]$$

que hay que integrar con las condiciones límites:

$$r = R_1 \rightarrow c_A = c_{A_1} \qquad [4.108]$$

$$r = R_2 \rightarrow c_A = c_{A_2} \qquad [4.109]$$

De [4.107], [4.108] y [4.109]:

$$c_A = \frac{c_{A_1} - c_{A_2}}{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)} \ln\frac{r}{R_1} + c_{A_1} \qquad [4.110]$$

Expresión del perfil de concentraciones para el componente A.

El flujo a través de la superficie A_2 será:

$$N_{A_2} = D_A \frac{c_{A_1} - c_{A_2}}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \frac{1}{R_2} \qquad [4.111]$$

y el caudal que atraviesa dicha superficie:

$$(A_2 \cdot N_{A_2}) = D_A A_{ml} \frac{c_{A_1} - c_{A_2}}{R_2 - R_1} = D_A A_{ml} \frac{\Delta c_A}{l} \qquad [4.112]$$

c) Esfera hueca:

En la Figura 4.5 se muestra de forma esquemática este caso particular de difusión de un gas puro, radialmente a través de una pared esférica porosa.

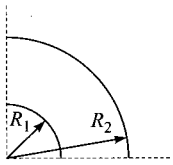


Figura 4.5. Difusión unidimensional radial de un gas puro a través de paredes esféricas porosas.

A partir de la Ecuación [4.100] en coordenadas esféricas se llega a :

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dc_A}{dr}\right)=0 \qquad [4.113]$$

que hay que integrar con las condiciones límites:

$$r=R_1 \rightarrow c_A=c_{A_1} \qquad [4.114]$$

$$r=R_2 \rightarrow c_A=c_{A_2} \qquad [4.115]$$

De [4.113], [4.114] y [4.115]:

$$c_A=\frac{c_{A_1}-c_{A_2}}{\left(\frac{1}{R_2}\right)-\left(\frac{1}{R_1}\right)}\left(\frac{1}{R_2}-\frac{1}{r}\right)+c_{A_1} \qquad [4.116]$$

Expresión del perfil de concentraciones para el componente A. El flujo a través de la superficie A_2, será:

$$N_{A_2}=D_A\frac{c_{A_1}-c_{A_2}}{\left(\frac{1}{R_1}\right)-\left(\frac{1}{R_2}\right)}\frac{1}{(R_2)^2} \qquad [4.117]$$

y el caudal que atraviesa dicha superficie:

$$(A_2N_{A_2})=D_A\cdot A_{mg}\frac{c_{A_1}-c_{A_2}}{R_2-R_1}=D_AA_{mg}\cdot\frac{\Delta c_A}{l} \qquad [4.118]$$

4.6.2.2. Difusión unidimensional en mezclas binarias gaseosas

Supónganse P, T, $\bar{v}^*$ y propiedades físicas y de transporte constantes:

$$p_A+p_B=P=\text{cte} \qquad [4.119]$$

$$\frac{p_A}{RT}+\frac{p_B}{RT}=\frac{P}{RT} \quad \therefore \quad c_A+c_B=c_t=\text{cte} \qquad [4.120]$$

Para este tipo de mezclas binarias se verifica:

$$D_{AB}=D_{BA}=\text{cte} \qquad [4.121]$$

Apliquemos la ecuación de conservación del componente A:

$$[4.93] \rightarrow \quad \frac{d(c_A v_x^*)}{dx} = D_{AB}\frac{d^2C_A}{dx^2} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad v_x^*\frac{dc_A}{dx} = D_{AB}\frac{d^2c_A}{dx^2} \quad \therefore \quad \frac{d}{dx}\left(c_A v_x^* - D_{AB}\frac{dc_A}{dx}\right) = 0 \qquad [4.122]$$

Teniendo en cuenta la expresión para el flujo $\vec{J}_A^*$, se puede escribir:

$$\vec{J}_A^* = -c_t D_{AB}\nabla x_A = c_A(\vec{v}_A - \vec{v}^*) = c_A\vec{v}_A - c_A\vec{v}^* = \vec{N}_A - c_A\vec{v}^* \quad \therefore$$

$$\therefore \quad -D_{AB}\frac{dc_A}{dx} = N_{Ax} - c_A v_x^* \quad \therefore \quad c_A v_x^* - D_{AB}\frac{dc_A}{dx} = N_{Ax} \qquad [4.124]$$

$$\left.\begin{matrix}[4.123]\\ [4.124]\end{matrix}\right\} \rightarrow \quad \frac{dN_{Ax}}{dx} = 0 \quad \therefore \quad N_{Ax} = \text{cte} \qquad [4.125]$$

Análogamente se obtendría para N_{Bx}, por lo que tenemos:

$$\left.\begin{matrix}N_{Ax} = \text{cte}\\ N_{Bx} = \text{cte}'\end{matrix}\right\} \quad \frac{N_{Bx}}{N_{Ax}} = \text{cte}'' = m \quad \therefore \quad N_{Bx} = mN_{Ax} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad c_B v_x^* - D_{BA}\frac{dc_B}{dx} = m\left(c_A v_x^* - D_{AB}\frac{dc_A}{dx}\right) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad v_x^*(c_t - c_A) + D_{AB}\frac{dc_A}{dx} = m\left(c_A v_x^* - D_{AB}\frac{dc_A}{dx}\right) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad v_x^* = -\frac{(1+m)D_{AB}}{[c_t - (1+m)c_A]}\frac{dc_A}{dx} \qquad [4.126]$$

$$\left.\begin{matrix}[4.126]\\ [4.127]\end{matrix}\right\} \rightarrow \quad -\frac{1+m}{[c_t - (1+m)c_A]}\left(\frac{dc_A}{dx}\right)^2 = \left(\frac{d^2c_A}{dx^2}\right) \qquad [4.127]$$

A integrar con las condiciones límites:

$$x = 0 \rightarrow c_A = c_{A_1} \qquad [4.128]$$

$$x = l \rightarrow c_A = c_{A_2} \qquad [4.129]$$

Haciendo el cambio de variables:

$$z = \frac{\dfrac{dc_A}{dx}}{c_t - (1+m)c_A} \qquad [4.130]$$

Derivando z respecto de x:

$$\frac{dz}{dx} = \frac{(1+m)}{[c_t - (1+m)c_A]^2}\left(\frac{dc_A}{dx}\right)^2 + \frac{1}{[c_t - (1+m)c_A]}\frac{d^2c_A}{dx^2} \quad \therefore$$

$$[c_t - (1+m)c_A]\frac{dz}{dx} = \frac{1+m}{c_t - (1+m)c_A}\left(\frac{dc_A}{dx}\right)^2 + \frac{d^2c_A}{dx^2} \qquad [4.131]$$

[4.127] y [4.131] $\rightarrow$

$$\frac{1+m}{c_t - (1+m)c_A}\left(\frac{dc_A}{dx}\right)^2 + \frac{d^2c_A}{dx^2} = 0 = [c_t - (1+m)c_A]\frac{dz}{dx} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{dz}{dx} = 0 \qquad [4.132]$$

$$z = \text{cte} \quad \therefore \quad \frac{\dfrac{dc_A}{dx}}{c_t - (1+m)c_A} = C_1 \qquad [4.133]$$

que integrada, toma la forma:

$$-\frac{1}{1+m}\ln[c_t - (1+m)c_A] = C_1 x + C_2 \qquad [4.134]$$

Aplicando a la Ecuación [4.134] las condiciones límites [4.128] y [4.129]:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{1}{1+m}\ln[c_t - (1+m)c_{A_1}] &= C_1(0) + C_2 \\ -\frac{1}{1+m}\ln[c_t - (1+m)c_{A_2}] &= C_1(l) + C_2 \end{aligned}\right\}$$

Resolviendo para C_1 y C_2, constantes de integración, se llega a:

$$C_1 = -\frac{1}{(1+m)l}\ln\frac{c_t - (1+m)c_{A_2}}{c_t - (1+m)c_{A_1}} \qquad [4.135]$$

$$C_2 = -\frac{1}{1+m}\ln[c_t - (1+m)c_{A_1}] \qquad [4.136]$$

Sustituyendo los valores de C_1 y C_2 encontrados en la Ecuación [4.134] se llega a la expresión:

$$\frac{x}{l} = \frac{\ln\left[\dfrac{c_t - (1+m)c_A}{c_t - (1+m)c_{A_1}}\right]}{\ln\left[\dfrac{c_t - (1+m)c_{A_2}}{c_t - (1+m)c_{A_1}}\right]} = \frac{\ln\left[\dfrac{P - (1+m)p_A}{P - (1+m)p_{A_1}}\right]}{\ln\left[\dfrac{P - (1+m)p_{A_2}}{P - (1+m)p_{A_1}}\right]} \qquad [4.137]$$

Ecuación implícita que nos da el perfil de concentración o presión para el componente A. Teniendo en cuenta las Ecuaciones [4.124] y [4.126], se puede llegar a la expresión para el flujo de A:

$$\left.\begin{aligned} &[4.124]: \quad c_A v_x^* - D_{AB}\frac{dc_A}{dx} = N_{Ax} \\ &[4.126]: \quad v_x^* = -\frac{(1+m)D_{AB}}{[c_t-(1+m)c_A]}\frac{dc_A}{dx} \end{aligned}\right\}$$

$$N_{Ax} = -\frac{(1+m)D_{AB}}{c_t-(1+m)c_A}\frac{dc_A}{dx}\cdot c_A - D_{AB}\frac{dc_A}{dx} = -D_{AB}\frac{c_t}{c_t-(1+m)c_A}\frac{dc_A}{dx} \qquad [4.138]$$

$$\frac{dc_A}{dx} = -\frac{c_t-(1+m)c_A}{(1+m)l}\ln\left[\frac{c_t-(1+m)c_{A_2}}{c_t-(1+m)c_{A_1}}\right] \qquad [4.139]$$

Teniendo en cuenta las Ecuaciones [4.139], [4.138] y [4.120]:

$$N_{Ax} = \frac{D_{AB}c_t}{(1+m)l}\ln\left[\frac{c_t-(1+m)c_{A_2}}{c_t-(1+m)c_{A_1}}\right] = \frac{D_{AB}}{l}\frac{c_t}{[c_t-(1+m)c_A]_{ml}}(c_{A_1}-c_{A_2}) =$$

$$= \frac{D_{AB}}{RTl}\frac{P}{[P-(1+m)p_A]_{ml}}(p_{A_1}-p_{A_2}) \qquad [4.140]$$

Expresión final del flujo en función de la concentración o presión del componente A.

Contradifusión equimolar

En la Figura 4.6 se representa el caso de una contradifusión equimolecular que tiene lugar a través de una película de fluido de una anchura l. El componente B se difunde desde el extremo en que $p_B = p_{B_2}$ hasta el otro límite en que $p_B = p_{B_1}$. Análogamente, el componente A se difunde desde $p_A = p_{A_1}$, hasta el otro extremo en que $p_A = p_{A_2}$.

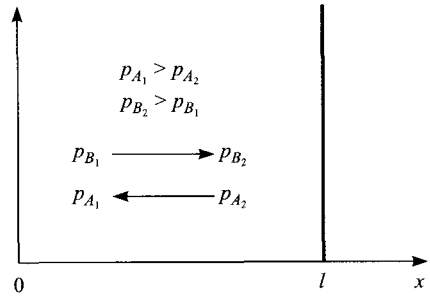


Figura 4.6. Contradifusión equimolecular a través de una película de fluido de anchura l.

Se verifica pues:

$$N_{Bx} = -N_{Ax} \quad \therefore \quad m = -1 \qquad [4.141]$$

Sustituyendo $m = -1$ en la Ecuación [4.137] se tiene:

$$\frac{x}{l} = \frac{\ln\left[\dfrac{P-(1+m)p_A}{P-(1+m)p_{A_1}}\right]}{\ln\left[\dfrac{P-(1+m)p_{A_2}}{P-(1+m)p_{A_1}}\right]} = \frac{\dfrac{d}{dm}\ln\left[\dfrac{P-(1+m)p_A}{P-(1+m)p_{A_1}}\right]}{\dfrac{d}{dm}\ln\left[\dfrac{P-(1+m)p_{A_2}}{P-(1+m)p_{A_1}}\right]} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{x}{l} = \frac{\dfrac{P-(1+m)p_{A_1}}{P-(1+m)p_A}\cdot\dfrac{-p_A[P-(1+m)p_{A_1}]-[P-(1-m)p_A](-p_{A_1})}{[P-(1+m)p_{A_1}]^2}}{\dfrac{P-(1+m)p_{A_1}}{P-(1+m)p_{A_2}}\cdot\dfrac{-p_{A_2}[P-(1+m)p_{A_1}]-[P-(1-m)p_{A_2}](-p_{A_1})}{[P-(1+m)p_{A_1}]^2}} =$$

$$= \frac{P-(1+m)p_{A_2}}{P-(1+m)p_A}\cdot\frac{-p_AP+(1+m)p_{A_1}p_A+P\cdot p_{A_1}-(1+m)p_Ap_{A_1})}{-p_{A_2}P+(1+m)p_{A_1}p_{A_2}+P\cdot p_{A_1}-(1+m)p_{A_2}p_{A_1}} =$$

$$= \frac{P-(1+m)p_{A_2}}{P-(1+m)p_A}\frac{P(p_{A_1}-p_A)}{P(p_{A_1}-p_{A_2})} = \frac{P-(1-1)p_{A_2}}{P-(1-1)p_A}\frac{p_{A_1}-p_A}{p_{A_1}-p_{A_2}} = \frac{p_{A_1}-p_A}{p_{A_1}-p_{A_2}} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{x}{l} = \frac{p_{A_1}-p_A}{p_{A_1}-p_{A_2}} \quad \therefore \quad p_A = -\frac{p_{A_1}-p_{A_2}}{l}x + p_{A_1} \qquad [4.142]$$

Ecuación que proporciona el perfil de presión parcial para el componente A.

En la Figura 4.7 se muestran los perfiles de presiones para los dos componentes, A y B, así como el correspondiente a la presión total P, constante a lo largo de la película de fluido de espesor l.

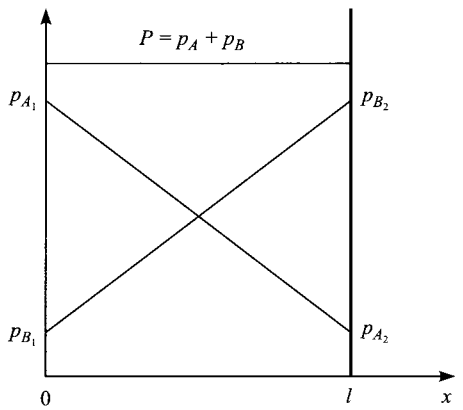


Figura 4.7. Perfiles de presiones para los componentes A y B, así como el correspondiente a la presión total constante.

Aplicando la Ecuación [4.140] para $m = -1$, se obtendrá el flujo en unidades molares N_{Ax}:

$$N_{Ax} = \frac{D_{AB}}{RTl}\frac{P}{[P-(1-1)p_A]_{ml}}(p_{A_1}-p_{A_2}) \quad \therefore \quad N_{Ax} = \frac{D_{AB}}{RT}\frac{p_{A_1}-p_{A_2}}{l} \qquad [4.143]$$

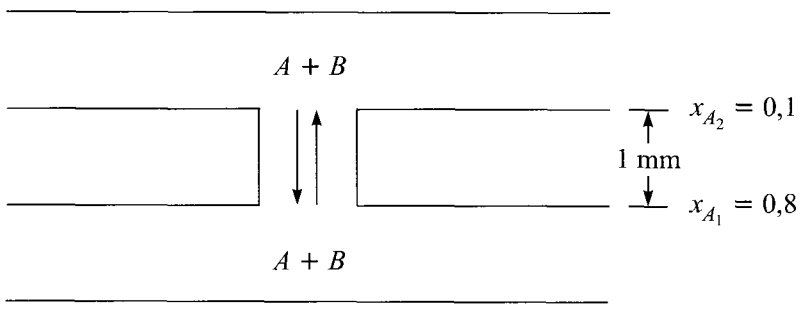
EJEMPLO 4.11.

Una delgada capa gaseosa de alcohol etílico y agua se pone en contacto con otra mezcla líquida de diferente composición. El alcohol se transporta por difusión desde el líquido al extremo de la capa de vapor y el agua hacia el líquido.

El espesor de la capa de vapor, que puede suponerse plana, es de 1 mm y la fracción molar del alcohol en sus límites es de 0,80 y 0,10, respectivamente.

Calcular el perfil de concentraciones y la densidad de flujo en ambos componentes.

Solución:



A-Alcohol
B-Agua

$$v_x^* \frac{dc_A}{dx} = D_{AB} \frac{d^2 c_A}{dx^2} \tag{1}$$

$$\frac{dv_x^*}{dx} = 0 \quad \therefore \quad v_x^* = \text{cte} \tag{2}$$

$$\vec{N}_A = c_A \cdot \vec{\bar{v}}_A \tag{3}$$

$$\vec{J}_A^* = c_A(\vec{\bar{v}}_A - \vec{\bar{v}}^*) = N_A - x_A(\vec{N}_A + \vec{N}_B) \tag{4}$$

$$\vec{J}_A^* = c_A D_{AB} \nabla x_A \tag{5}$$

$$\frac{d}{dx}\left(c_A v_x^* - D_{AB} \frac{dc_A}{dx}\right) = \frac{d}{dx} N_{Ax} = 0 \tag{6}$$

$$N_{Bx} = mN_{Ax} \quad \therefore \quad c_B v_x^* - D_{BA} \frac{dc_B}{dx} = m\left(c_A v_x^* - D_{AB} \frac{dc_A}{dx}\right) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad v_x^*(c_t - c_A) + D_{AB} \frac{dc_A}{dx} = m\left(v_x^* c_A - D_{AB} \frac{dc_A}{dx}\right) \quad \therefore \quad v_x^* = -\frac{(1+m)D_{AB}}{c_t - (1+m)c_A} \frac{dc_A}{dx} \tag{7}$$

(7)
(1)

$$-\frac{1+m}{c_t - (1+m)c_A}\left(\frac{dc_A}{dx}\right)^2 = \frac{d^2 c_A}{dx^2} \tag{8}$$

$$\left.\begin{array}{ll} x = 0 & c_A = c_{A_1} \\ x = l & c_A = c_{A_2} \end{array}\right\} \tag{9}$$

$$z = \frac{\dfrac{dc_A}{dx}}{c_t - (1+m)c_A} \quad \therefore \quad \frac{dz}{dx} = \frac{(1+m)}{[c_t - (1+m)c_A]^2}\left(\frac{dc_A}{dx}\right)^2 + \frac{1}{[c_t - (1+m)c_A]}\frac{d^2c_A}{dx^2}$$

$$[c_t - (1+m)c_A]\frac{dz}{dx} = \frac{(1+m)}{[c_t - (1+m)c_A]}\left(\frac{dc_A}{dx}\right)^2 + \frac{d^2c_A}{dx^2} = 0 \tag{10}$$

(8) (10)

$$\frac{dz}{dx} = 0 \quad \therefore \quad \frac{\dfrac{dc_A}{dx}}{c_t - (1+m)c_A} = c_1 \tag{11}$$

$$-\frac{1}{1+m}\ln[c_t - (1+m)c_A] = c_1 x + c_2 \tag{12}$$

$$\left.\begin{array}{l} -\dfrac{1}{1+\mathrm{m}}\ln[c_t - (1+m)c_{A_1}] = c_1(0) + c_2 \\ -\dfrac{1}{1+m}\ln[c_t - (1+m)c_A] = c_1(l) + c_2 \end{array}\right\}$$

$$c_1 = -\frac{1}{(1+m)l}\ln\left[\frac{c_t - (1+m)c_{A_2}}{c_t - (1+m)c_{A_1}}\right] \tag{13}$$

$$c_2 = -\frac{1}{1+m}\ln[c_t - (1+m)c_{A_1}] \tag{14}$$

$$\frac{p_A}{RT} + \frac{p_B}{RT} = \frac{p}{RT} \quad \therefore \quad c_A + c_B = c_t = \text{cte} \tag{15}$$

$$\frac{x}{l} = \frac{\ln\left[\dfrac{c_t - (1+m)c_A}{c_t - (1+m)c_{A_1}}\right]}{\ln\left[\dfrac{c_t - (1+m)c_{A_2}}{c_t - (1+m)c_{A_1}}\right]} = \frac{\ln\left[\dfrac{1 - (1+m)x_A}{1 - (1+m)x_{A_1}}\right]}{\ln\left[\dfrac{1 - (1+m)x_{A_2}}{1 - (1+m)x_{A_1}}\right]} \tag{16}$$

$$N_{Ax} = c_A v_x^* - D_{AB}\frac{dc_A}{dx} = -\frac{(1+m)D_{AB}}{c_t - (1+m)c_A}\frac{dc_A}{dx}\cdot c_A - D_{AB}\frac{dc_A}{dx} =$$

$$= -D_{AB}\frac{c_t}{[c_t - (1+m)c_A]}\cdot\frac{dc_A}{dx} \tag{17}$$

$$\frac{dc_A}{dx} = -\frac{c_t - (1+m)c_A}{(1+m)l}\cdot\ln\left[\frac{c_t - (1+m)c_{A_2}}{c_t - (1+m)c_{A_1}}\right] \tag{18}$$

De (17), (18) y (15):

$$N_{Ax} = \frac{D_{AB}c_t}{(1+m)l} \cdot \ln \frac{c_t - (1+m)c_{A_2}}{c_t - (1+m)c_{A_1}} = \frac{D_{AB}}{l} \frac{c_t}{[c_t - (1+m)c_A]_{ml}} (c_{A_1} - c_{A_2}) =$$

$$= \frac{D_{AB}}{l} \frac{c_t}{[1 + (1+m)x_A]_m} (x_{A_1} - x_{A_2}) \tag{19}$$

$$N_{Ax} + N_{Bx} = 0 \quad \therefore \quad N_{Ax} = -N_{Bx} \tag{20}$$

$$m = -1 \tag{21}$$

$$\frac{x}{l} = \frac{\ln\left[\dfrac{1-(1-1)x_A}{1-(1-1)x_{A_1}}\right]}{\ln\left[\dfrac{1-(1-1)x_{A_2}}{1-(1-1)x_{A_1}}\right]} = \frac{x_{A_1} - x_A}{x_{A_1} - x_{A_2}}$$

$$\therefore \quad \frac{x}{10^{-3}} = \frac{0{,}8 - x_A}{0{,}8 - 01} \quad \therefore \quad 700x - 0{,}8 - x_A \quad \therefore \quad x_A = 0{,}8 - 700x \tag{22}$$

De [21], [19]:

$$N_{Ax} = -N_{Bx} = \frac{D_{AB}}{l} \frac{c_t}{[1-(1-1)x_A]_{ml}} (x_{A_1} - x_{A_2}) = D_{AB}\, c_t \frac{x_{A_1} - x_{A_2}}{l} \quad \therefore$$

$$N_{Ax} = -N_{Bx} = c_t D_{AB} \frac{0{,}8 - 0{,}1}{10^{-3}} = 700 c_t D_{AB} \tag{23}$$

Difusión de un sólo componente en el seno de otro estacionario

En la Figura 4.8 se representa el caso de difusión de un solo componente en el seno de otro estacionario que tiene lugar a través de una película de fluido de anchura l.

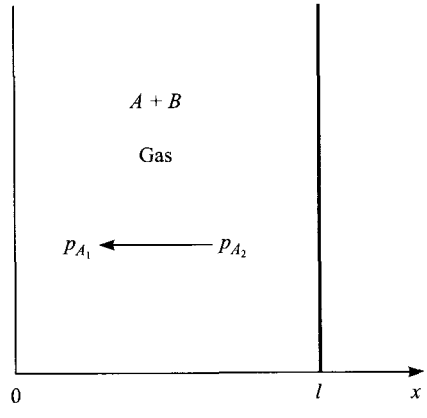


Figura 4.8. Difusión de un sólo componente en el seno de otro estacionario, a través de una película de fluido de anchura l.

Para el componente B, estacionario, se cumple:

$$N_{Bx} = 0 \quad \therefore \quad m = 0 \qquad [4.144]$$

Por lo que, sustituyendo en la Ecuación [4.144], se tiene:

$$\frac{x}{l} = \frac{\ln\left[\dfrac{P - (1+0)p_A}{P - (1+0)p_{A_1}}\right]}{\ln\left[\dfrac{P - (1+0)p_{A_2}}{P - (1+0)p_{A_1}}\right]} = \frac{\ln\left[\dfrac{P - p_A}{P - p_{A_1}}\right]}{\ln\left[\dfrac{P - p_{A_2}}{P - p_{A_1}}\right]} \quad \therefore$$

$$\frac{x}{l}\ln\left[\frac{P - p_{A_2}}{P - p_{A_1}}\right] = \ln\left[\frac{P - p_A}{P - p_{A_1}}\right] \quad \therefore \quad \ln\left[\frac{P - p_{A_2}}{P - p_{A_1}}\right]^{x/l} = \ln\left[\frac{P - p_A}{P - p_{A_1}}\right] \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \left[\frac{P - p_{A_2}}{P - p_{A_1}}\right]^{x/l} = \frac{P - p_A}{P - p_{A_1}} \quad \therefore \quad P - p_A = (P - P_{A_1})\frac{(P - p_{A_2})^{x/l}}{(P - p_{A_1})^{x/l}} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad P - p_A = (P - p_{A_1})^{1-x/l}\cdot(P - p_{A_2})^{x/l} = (P - p_{A_1})^{l-x/l}\cdot(P - p_{A_2})^{x/l} \qquad [4.145]$$

En la Figura 4.9 se representan las dos posibilidades para el perfil de presiones: para el caso a) $p_{A_1} \neq 0$; y para el caso b) $p_{A_1} = 0$:

$$N_{Ax} = \frac{D_{AB}}{RTl}\frac{P}{[P - (1+0)p_A]_{ml}}(p_{A_1} - p_{A_2}) = \frac{D_{AB}}{RT}\frac{P}{(P - p_A)_{ml}}\frac{p_{A_1} - p_{A_2}}{l} \qquad [4.146]$$

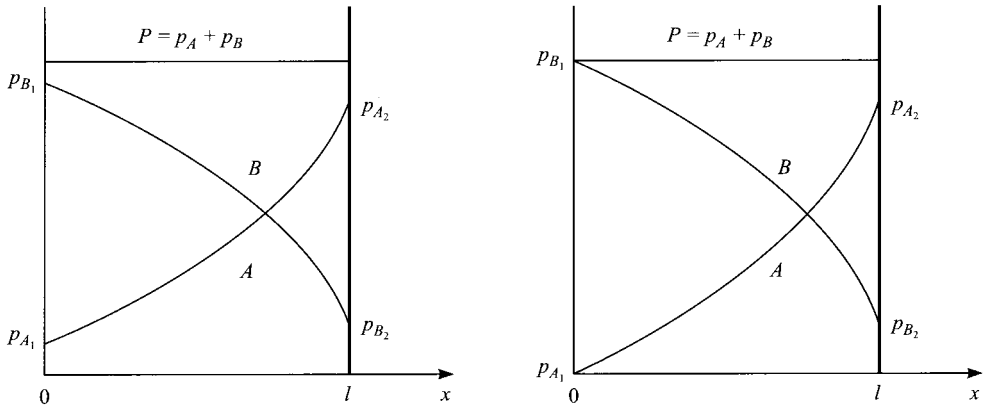


Figura 4.9. Representación gráfica de los perfiles de presiones, p_A, p_B y P para la difusión de un solo componente en el seno de otro estacionario: a) caso en el que $p_{A_1} \neq 0$; b) caso en el que $p_{A_1} = 0$.

EJEMPLO 4.12.

Determinación de la difusividad.

La difusividad del sistema gaseoso binario $O_2 - Cl_4C$ se determina observando la evaporación en estado estacionario de CCl_4 en un tubo que contiene O_2. La distancia entre el nivel del CCl_4 líquido y la parte superior del tubo es $z_2 - z_1 = 17{,}1$ cm. La presión total del sistema es

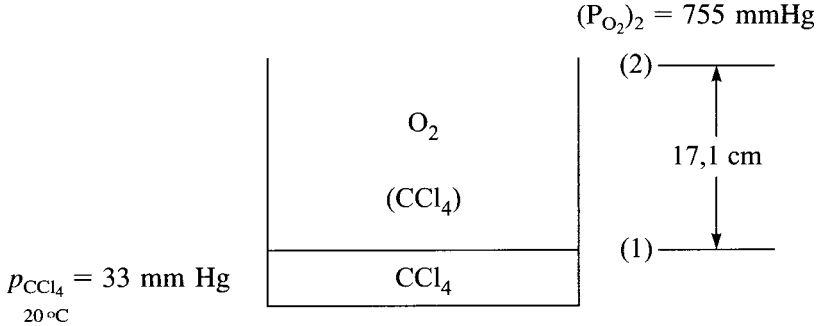
755 mmHg, y la temperatura 0 °C. La presión de vapor del CCl_4 a esta temperatura es 33,0 mmHg. La sección transversal del tubo de difusión es 0,82 cm^2. Se ha encontrado que en estas condiciones se evaporan 0,0208 cm^3 de CCl_4 durante un período de 10 horas después de alcanzarse el estado estacionario. ¿Cuál es la difusividad del sistema gaseoso binario $O_2 - Cl_4C$?

Datos:

Densidad del CCl_4 igual a 1,59 gr/cm^3.
Pesos atómicos: C − 12; Cl − 35,5.

Solución:

Se evaporan 0,0208 cm^3 en 10 h.



$$\rho_{CCl_4} = 1{,}59 \text{ g/cm}^3 \qquad (p_{O_2})_1 = 755 - 33 = 722 \text{ mmHg}$$

$$N_{CCl_4-O_2} = (0{,}0208 \text{ cm}^3)(1{,}59 \text{ gr/cm}^3)\left(\frac{1 \text{ mol g}}{154 \text{ g}}\right)\cdot\left(\frac{1}{0{,}82 \text{ cm}^2}\right)\left(\frac{1}{10 \cdot 3600 \text{ seg}}\right) =$$

$$= 7{,}2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{seg}$$

$$N_{Ax} = \frac{D_{AB}}{RT}\frac{P}{(P - p_A)_{ml}}\frac{p_{A_1} - p_{A_2}}{l} = \frac{D_{AB}}{RT}\frac{P}{\dfrac{[(P - p_{A_2}) - (P - p_{A_1})]}{\ln\left(\dfrac{P - p_{A_1}}{P - p_{A_1}}\right)}}\frac{p_{A_1} - p_{A_2}}{l} =$$

$$= \frac{D_{AB}}{RT}\frac{P}{\dfrac{(p_{A_1} - p_{A_2})}{\ln\left(\dfrac{p_{B_2}}{p_{B_1}}\right)}}\frac{(p_{A_1} - p_{A_2})}{l} = \frac{D_{AB}}{RT}\frac{P}{l}\ln\frac{p_{B_2}}{p_{B_1}}$$

$$D_{AB} = D_{CCl_4-O_2} = \frac{N_{CCl_4} \cdot l \cdot R \cdot T}{p \cdot \ln\left[\dfrac{(p_{O_2})_2}{(p_{O_2})_1}\right]} = \frac{(7{,}26 \cdot 10^{-9})(17{,}1)(0{,}082 \cdot 10^3)(273)}{\left(\dfrac{755}{760}\right)\ln\left(\dfrac{755}{722}\right)} = 0{,}0636 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Nota:

$0{,}082 \text{ atm} \cdot \text{l/K mol} = 0{,}082 \cdot 10^3 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{K mol}$

$(p_{O_2})_2 = 755$ mmHg

$(p_{O_2})_1 = 755 - 33 = 722$ mmHg

Contradifusión no equimolar

Consideremos el caso de una reacción química del tipo:

$$2A \rightarrow B$$

que se da sobre la superficie de un catalizador. El componente A está en la fase fluida y deberá llegar a la superficie del catalizador, dimerizándose en la misma para transformarse en el componente B, que a su vez dejará la superficie del catalizador pasando a la fase fluida, difundiéndose en ella. Se tiene por consiguiente:

$$N_{Bx} = -\frac{1}{2} N_{Ax} \quad \therefore \quad m = -\frac{1}{2} \qquad [4.147]$$

En la Figura 4.10 se representan las direcciones de flujo de los componentes A y B, suponiendo que la película fluida tiene un espesor l, y la reacción de dimerización se da en la superficie externa en la que $x = 0$.

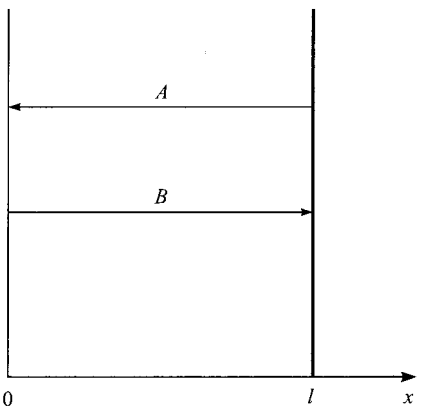


Figura 4.10. Representación esquemática de los flujos de los componentes A y B en la película fluida de espesor l, con contradifusión no equimolecular.

Supongamos los casos siguientes:

i) Velocidad de reacción instantánea:

Si
$$x = 0 \rightarrow c_A = c_{A_1} = p_{A_1} = 0 \qquad [4.148]$$

$$[4.137] \rightarrow \quad \frac{x}{l} = \frac{\ln\left[\dfrac{P - \left(1 - \frac{1}{2}\right)p_A}{P - \left(1 - \frac{1}{2}\right)p_{A_1}}\right]}{\ln\left[\dfrac{P - \left(1 - \frac{1}{2}\right)p_{A_2}}{P - \left(1 - \frac{1}{2}\right)p_{A_1}}\right]} = \frac{\ln\left[\dfrac{P - \frac{1}{2}\,p_A}{P - \frac{1}{2}\,p_{A_1}}\right]}{\ln\left[\dfrac{P - \frac{1}{2}\,p_{A_2}}{P - \frac{1}{2}\,p_{A_1}}\right]} = \frac{\ln\left(1 - \frac{1}{2}\,x_A\right)}{\ln\left(1 - \frac{1}{2}\,x_{A_2}\right)} \quad \therefore$$

$$x \ln\left(1 - \frac{1}{2} x_{A_2}\right) = l \cdot \ln\left(1 - \frac{1}{2} x_A\right) \quad \therefore \quad \ln\left(1 - \frac{1}{2} x_{A_2}\right)^x = \ln\left(1 - \frac{1}{2} x_A\right)^l$$

$$1 - \frac{1}{2} x_A = \left(1 - \frac{1}{2} x_{A_2}\right)^{x/l} \quad \therefore \quad x_A = 2\left[1 - \left(1 - \frac{1}{2} x_{A_2}\right)^{x/l}\right] \qquad [4.149]$$

En la Figura 4.11, se representan los perfiles de presiones p_A, p_B y P para los componentes A, B y totales, respectivamente para este caso en que $p_{A_1} = 0$.

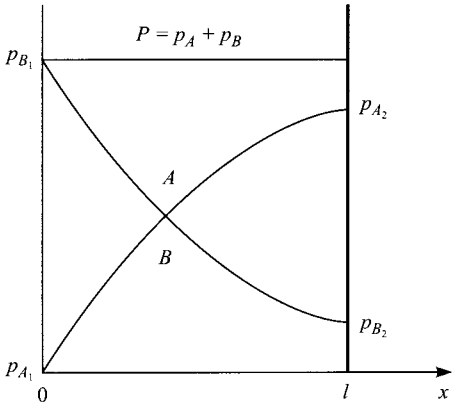


Figura 4.11. Representación gráfica de los perfiles de presiones p_A, p_B y P, para contradifusión no equimolar con $m = -1/2$.

El flujo del componente A, se obtiene de la Ecuación [4.140], sustituyendo $m = -1/2$:

$$N_{Ax} = \frac{D_{AB}}{RTl} \frac{P}{\left[P - \left(1 - \frac{1}{2}\right)p_A\right]_{ml}} (p_{A_1} - p_{A_2}) =$$

$$= -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{P}{l} \frac{p_{A_2}}{\dfrac{\left[\left(P - \frac{1}{2} p_{A_2}\right) - \left(P - \frac{1}{2} p_{A_1}\right)\right]}{\ln\left[\dfrac{P - \frac{1}{2} p_{A_2}}{P - \frac{1}{2} p_{A_1}}\right]}} =$$

$$= -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{P}{l} \frac{p_{A_2}}{\dfrac{\left[P - \frac{1}{2} p_{A_2} - P - 0\right]}{\ln\left[\dfrac{P - \frac{1}{2} p_{A_2}}{P - 0}\right]}} = 2 \frac{D_{AB}}{RT} \frac{P}{l} \ln\left(1 - \frac{1}{2} x_{A_2}\right) \qquad [4.150]$$

Expresión que nos proporciona el flujo para $x = l$.

ii) Velocidad de reacción finita sobre la superficie del catalizador:

Supóngase que la velocidad de reacción viene dada por la expresión siguiente:

$$-\frac{dc_{A_1}}{dt} = k_S c_{A_1} = N_{Ax_1} \quad ; \quad [c_{A_1}] = \frac{M}{L^2} \quad ; \quad [k_S] = t^{-1} \qquad [4.151]$$

con la condición de contorno:

$$x = 0 \rightarrow c_A = c_{A_1} = \frac{N_{Ax}}{k_S} \qquad [4.152]$$

Para $m = -1/2$ y $c_{A_1} = \dfrac{N_{Ax_1}}{k_S}$, la Ecuación [4.137] conduce a:

$$\frac{x}{l} = \frac{\ln\left[\dfrac{c_t - \frac{1}{2}c_A}{c_t - \frac{1}{2}\frac{N_{Ax_1}}{k_S}}\right]}{\ln\left[\dfrac{c_t - \frac{1}{2}c_{A_2}}{c_t - \frac{1}{2}\frac{N_{Ax_1}}{k_S}}\right]} = \frac{\ln\left[\dfrac{1 - \frac{1}{2}x_A}{1 - \frac{1}{2}\frac{N_{Ax_1}}{c_t k_S}}\right]}{\ln\left[\dfrac{1 - \frac{1}{2}x_{A_2}}{1 - \frac{1}{2}\frac{N_{Ax_1}}{c_t k_S}}\right]} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad x_A = 2\left[1 - \left(1 - \frac{1}{2}\frac{N_{Ax_1}}{c_t k_S}\right)^{1-x/l}\left(1 - \frac{1}{2}x_{A_2}\right)^{x/l}\right] \qquad [4.153]$$

Ecuación representativa del perfil de concentraciones.

Análogamente, aplicando la Ecuación [4.140], para el flujo del componente A, se llega a la expresión siguiente:

$$N_{Ax} = \frac{D_{AB}}{RT}\frac{P}{l}\frac{\dfrac{N_{Ax}}{c_t k_S} - x_{A_2}}{\left(1 - \frac{1}{2}x_A\right)_{ml}} = -2\frac{D_{AB}}{RT}\frac{P}{l}\ln\frac{1 - \frac{1}{2}\frac{N_{Ax}}{c_t k_S}}{1 - \frac{1}{2}x_{A_2}} \qquad [4.154]$$

Teniendo en cuenta:

$$\ln(1 - \beta) = -\beta - \frac{1}{2}\beta^2 - \frac{1}{3}\beta^3 - \cdots$$

Despreciando todos los términos de la serie menos el primero, aplicando a:

$$\left.\begin{aligned} \ln\left[1 - \frac{1}{2}\frac{N_{Ax}}{c_t k_S}\right] &= -\frac{1}{2}\frac{N_{Ax}}{c_t k_S} \\ \ln\left[1 - \frac{1}{2}x_{A_2}\right] &= -\frac{1}{2}x_{A_2} \end{aligned}\right\}$$

$$\ln\left[\frac{1-\frac{1}{2}\frac{N_{Ax}}{c_t k_S}}{1-\frac{1}{2}x_{A_2}}\right]=\left[-\frac{1}{2}\frac{N_{Ax}}{c_t k_S}-\left(-\frac{1}{2}x_{A_2}\right)\right]=\left[-\frac{1}{2}\frac{N_{Ax}}{c_t k_S}+\frac{1}{2}x_{A_2}\right] \quad \therefore$$

$$\therefore \quad N_{Ax}=-2\frac{D_{AB}}{RT}\frac{P}{l}\left[-\frac{1}{2}\frac{N_{Ax}}{c_t k_S}+\frac{1}{2}x_{A_2}\right] \qquad [4.155]$$

$$\therefore \quad N_{Ax}=\frac{\frac{-D_{AB}}{RT}\frac{P}{l}x_{A_2}}{1-\frac{D_{AB}}{RT}\frac{P}{l}\frac{1}{c_t k_S}}=\frac{x_{A_2}}{\frac{1}{c_t k_S}-\frac{RT}{D_{AB}}\frac{l}{P}} \qquad [4.156]$$

Expresión final para el flujo del componente A.

4.6.3. Régimen estacionario. Difusión con generación

4.6.3.1. Difusión unidimensional con velocidad másica despreciable, temperatura y propiedades físicas constantes

Reacción química homogénea

$$A+B\rightarrow AB \quad ; \quad \Delta H\downarrow\downarrow \quad ; \quad R_A=-\frac{dc_A}{dt}=k_1 c_A \qquad [4.157]$$

$$\vec{v}=0 \qquad [4.158]$$

$$D_{AB}\frac{d^2c_A}{dr^2}+R_A=0 \quad \therefore \quad \frac{d^2c_A}{dx^2}-\frac{k_1}{D_{AB}}c_A=0 \qquad [4.159]$$

Condiciones límite:

$$x=0 \quad ; \quad c_A=c_{A_0} \qquad [4.160]$$

$$x=l \quad ; \quad N_{Ax_1}=0 \quad \therefore \quad \left(\frac{dc_A}{dx}\right)_{x=l}=0 \qquad [4.161]$$

Ecuación diferencial ordinaria lineal de segundo orden con coeficientes constantes, de solución:

$$c_A=c_1\cdot e^{x\sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}}}+c_2\cdot e^{-x\sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}}} \qquad [4.162]$$

y aplicando las condiciones límites anteriores, se llegará a la siguiente expresión:

$$\frac{c_A}{c_{A_0}}=\frac{\cosh\left\{\left(l\sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}}\right)\left[1-\frac{x}{l}\right]\right\}}{\cosh\left(l\sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}}\right)} \qquad [4.163]$$

que da el perfil de concentración para el componente A, en función de la constante cinética k_1, del coeficiente de difusión D_{AB} y del espesor de la película fluida l.

El flujo a través de la superficie representada por $x = 0$ será:

$$N_{Ax}|_{x=0} = -D_{AB}\left.\frac{\partial c_A}{\partial x}\right|_{x=0} = -D_{AB}c_{A_0}\left[\frac{-\sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}}\ \text{senh}\left\{l\sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}}\left(1-\frac{x}{l}\right)\right\}}{\cosh\left(l\sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}}\right)}\right]_{x=0} =$$

$$= \frac{D_{AB}c_{A_0}}{l}\left(l\sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}}\right)\tanh\left(l\sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}}\right) \qquad [4.164]$$

Reacción química heterogénea

$$A \rightarrow B \quad ; \quad \Delta H \downarrow\downarrow \quad ; \quad R_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \qquad [4.165]$$

$$D_i\left(\frac{d^2c_A}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dc_A}{dr}\right) + R_A = 0 \quad \therefore \quad D_i\left(\frac{d^2c_A}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dc_A}{dr}\right) = k_1 c_A \qquad [4.166]$$

D_i: coeficiente de interdifusión

Condiciones límites:

$$r = r_0 \qquad c_A = c_{A_0} \qquad [4.167]$$

$$r = 0 \qquad \frac{dc_A}{dr} = 0 \qquad [4.168]$$

Cambio de variables:

$$c_A = c_{A_0}\frac{1}{r}f(r) \qquad [4.169]$$

$$\frac{d^2f}{dr^2} = \frac{k_1}{D_i}f \qquad [4.170]$$

$$r = r_0 \qquad f(r_0) = r_0 \qquad [4.171]$$

$$r = 0 \qquad f(r) = 0 \qquad [4.172]$$

Ecuación diferencial ordinaria lineal homogénea de segundo orden con coeficientes constantes, de solución:

$$f = c_1 \cdot e^{r\sqrt{\frac{k_1}{D_i}}} + c_2 \cdot e^{-r\sqrt{\frac{k_1}{D_i}}} \qquad [4.173]$$

Aplicándose las condiciones límites anteriores, se llegará a:

$$f(r) = r_0 \frac{\operatorname{senh}\left(r\sqrt{\frac{k_1}{D_i}}\right)}{\operatorname{senh}\left(r_0\sqrt{\frac{k_1}{D_i}}\right)} \quad \therefore \quad \frac{c_A}{c_{A_0}} = \frac{r_0}{r} \frac{\operatorname{senh}\left(r\sqrt{\frac{k_1}{D_i}}\right)}{\operatorname{senh}\left(r_0\sqrt{\frac{k_1}{D_i}}\right)} \qquad [4.174]$$

$$N_{A_{r=r_0}} = -D_i\left(\frac{dc_A}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{D_i c_{A_0}}{r_0}\left[1 - r_0\sqrt{\frac{k_1}{D_i}}\coth\left(r_0\sqrt{\frac{k_1}{D_i}}\right)\right] \qquad [4.175]$$

Si representamos por $W_{A_{r=r_0}}$ el caudal molar de A en la superficie de la partícula catalítica, y por $N_{A_{r=r_0}}$, el flujo del componente A para esa superficie interfacial, se tiene:

$$W_{A_{r=r_0}} = (4\pi r_0^2)N_{A_{r=r_0}} = (4\pi r_0^2)\frac{D_i c_{A_0}}{r_0}\left[1 - r_0\sqrt{\frac{k_1}{D_i}}\coth\left(r_0\sqrt{\frac{k_1}{D_i}}\right)\right] =$$

$$= 4\pi r_0 D_i c_{A_0}[1 - \lambda_0 \coth \lambda_0] \qquad [4.176]$$

donde:

$$\lambda_0 = r_0\sqrt{\frac{k_1}{D_i}} \qquad [4.177]$$

Si controla la reacción química:

$$W_{AT} = \left(\frac{4}{3}\pi r_0^3\right)(-k_1 c_{A_0}) = -\frac{4}{3}\pi r_0^3 k_1 c_{A_0} \qquad [4.178]$$

La eficacia podría venir expresada como una función de eficacia, tal y como se indica a continuación:

$$\eta = \text{función eficacia} = \frac{W_{A_{r=r_0}}}{W_{AT}} = \frac{3}{\lambda_0^2}(\lambda_0 \coth h\, \lambda_0 - 1) \qquad [4.179]$$

Si la partícula fuera no esférica habría que tener en cuenta:

$$\left.\begin{matrix}\text{Radio equivalente} \\ \text{de la partícula}\end{matrix}\right\}: \quad r_e = 3\frac{V_p}{S_P} \qquad [4.180]$$

$$\text{con} \begin{cases} V_p\text{: Volumen de la partícula} \\ S_p\text{: Superficie externa de la partícula} \end{cases}$$

siendo r_e el radio de la esfera de igual volumen que la partícula.

4.6.4. Régimen no estacionario. Difusión simple

Se cumplirán las siguientes relaciones:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} \neq 0 \quad ; \quad \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \neq 0 \quad ; \quad \frac{\partial T}{\partial t} \neq 0 \quad ; \quad R_A = 0 \qquad [4.181]$$

4.6.4.1. Difusión unidimensional de un solo componente con velocidad másica despreciable, presión, temperatura y propiedades físicas constantes

Las ecuaciones de partida serán las que damos a continuación:

$$\vec{v} = 0 \qquad [4.158]$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad \therefore \quad \frac{\partial x_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 x_A}{\partial x^2} \qquad [4.182]$$

que resolveremos en los siguientes casos.

Sistema semiinfinito

Contradifusión equimolecular o difusión de un solo componente en el seno de otro estacionario. Condiciones constantes en uno de los límites del sistema.

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 x_A}{\partial x^2} \qquad [4.183]$$

$t = 0$	$0 < x < \infty$	$x_A = x_{A_0}$	[4.184]
$t > 0$	$x = 0$	$x_{A_1} = 0$	[4.185]
$t > 0$	$x = \infty$	x_{A_2} finita (entre x_{A_0} y 0)	[4.186]

La ecuación diferencial en derivadas parciales puede resolverse por el método de combinación de variables:

$$Y = \frac{x_A - x_{A_0}}{x_{A_1} - x_{A_0}} \qquad \eta = \frac{x}{\sqrt{4 D_{AB} t}} \qquad [4.187]$$

$$\frac{d^2 Y}{d\eta^2} + 2\eta \frac{dY}{d\eta} = 0 \qquad [4.188]$$

$$\eta = 0 \qquad Y = 1 \qquad [4.189]$$

$$\eta = \infty \qquad Y = 0 \qquad [4.190]$$

Ecuación diferencial ordinaria de segundo orden de solución:

$$Y = c_1 \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta + c_2 \quad \therefore \qquad [4.191]$$

$$\therefore \quad Y = 1 - \frac{\int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta}{\int_0^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta = 1 - f_{er}(\eta) \quad \therefore \qquad [4.192]$$

$$\therefore \quad \frac{x_{A_0} - x_A}{x_{A_0}} = 1 - f_{er} \frac{x}{\sqrt{4D_{AB}t}} \quad \therefore \qquad [4.193]$$

$$\therefore \quad \frac{x_A}{x_{A_0}} = f_{er} \frac{x}{\sqrt{4D_{AB}t}} \qquad [4.194]$$

Ecuación que proporciona el perfil de concentraciones en función del tiempo. Análogamente se obtendría la siguiente expresión para el flujo del componente A:

$$N_{A_{x=0}} = -c_t D_{AB} \left(\frac{\partial x_A}{dx} \right)_{x=0} = -c_{A_0} \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} \qquad [4.195]$$

Expresión que proporciona el flujo de A en función del tiempo y de la concentración inicial c_{A_0}.

Supongamos el caso de condiciones variables en uno de los límites:

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_i \frac{\partial x_A}{\partial x^2} \qquad [4.196]$$

$$t = 0 \qquad 0 < x < \infty \qquad x_A = x_{A_0} \qquad [4.197]$$

$$t > 0 \qquad x = 0 \qquad x_{A_1} = x_{A_a} + \frac{D_i}{k_{x_A}} \left(\frac{\partial x_A}{\partial x} \right)_{x=0} \qquad [4.198]$$

$$t > 0 \qquad x = \infty \qquad x_A \text{ finita (entre } x_{A_0} \text{ y } 0) \qquad [4.199]$$

Indicando la Ecuación [4.198], que para esta condición límite el flujo por difusión, se iguala al flujo por convección hacia los alrededores.

Cambio de variables:

$$z = \frac{x_A - x_{A_a}}{x_{A_0} - x_{A_a}} \qquad [4.200]$$

Donde x_{A_a} se refiere a la fracción molar de A, en los alrededores del sistema. Tras el cambio de variable queda:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \qquad [4.201]$$

$$t = 0 \qquad 0 < x < \infty \qquad z = 1 \qquad [4.202]$$

$$t > 0 \qquad x = 0 \qquad \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{k_{x_A}}{D_i} z \qquad [4.203]$$

$$t > 0 \qquad x = \infty \qquad z \text{ finito} \qquad [4.204]$$

Nuevo cambio de variables:

$$A = z - \frac{D_i}{k_{x_A}} \frac{\partial z}{\partial x} \qquad [4.205]$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \qquad [4.206]$$

$$t = 0 \qquad 0 < x < \infty \qquad A = 1 \qquad [4.207]$$

$$t > 0 \qquad x = 0 \qquad A = 0 \qquad [4.208]$$

$$t > 0 \qquad x = \infty \qquad A \text{ finita} \qquad [4.209]$$

donde:

$$A = f_{er}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_i t}}\right) \qquad [4.210]$$

y deshaciendo el cambio:

$$\frac{\partial z}{\partial x} - \frac{k_{x_A}}{D_i} z = -\frac{k_{x_A}}{D_i} f_{er}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_i t}}\right) \qquad [4.211]$$

Ecuación diferencial ordinaria de primer orden de solución:

$$z = \frac{2k_{x_A}}{\sqrt{\pi D_i}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{k_x \eta}{D_i}\right)\left[\int_0^{\frac{x+\eta}{\sqrt{4D_i t}}} \exp(-u^2)\, du\right] d\eta \qquad [4.212]$$

$$u = \frac{x + \eta + 2k_{x_A} t}{\sqrt{4D_i t}} \qquad [4.213]$$

Integrando el segundo miembro por partes y simplificando se llega a:

$$z = f_{er}\frac{x}{\sqrt{4D_i t}} + \exp\left[\frac{k_{x_A} x}{D_i} + \frac{k_{x_A}^2 t}{D_i}\right]\left[1 - f_{er}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_i t}} + \frac{k_{x_A}}{D_i}\sqrt{D_i t}\right)\right] \qquad [4.214]$$

que particularizamos para $x = 0$:

$$z_{x=0} = \exp\left[\frac{k_{x_A}^2 t}{D_i}\right]\left[1 - f_{er}\frac{k_{x_A}}{D_i}\sqrt{D_i t}\right] \quad \therefore \qquad [4.215]$$

que puede expresarse mediante un desarrollo en serie como sigue:

$$\therefore \quad z_{x=0} = \frac{D_i}{k_{x_A}\sqrt{\pi D_i t}}\left(1 - \frac{D_i}{k_{x_A}^2 t} + \frac{3D_i^3}{4k_{x_A}^4 t} - \cdots\right) \qquad [4.216]$$

Para tiempos prolongados:

$$z_{x=0} = \left(\frac{x_A - x_{A_a}}{x_{A_0} - x_{A_a}}\right)_{x=0} = \frac{D_i}{k_{x_A}\sqrt{\pi D_i t}} \qquad [4.217]$$

Es decir, la razón de intervalos de concentraciones expresados como fracciones molares, actual y total, depende de las razones de velocidades con que se verifiquen los flujos difusivo y convectivo.

Sistema finito

Difusión de un solo componente en el seno de otro estacionario. Condiciones variables en los dos límites del sistema.

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 x_A}{\partial x^2} \qquad [4.218]$$

$$t = 0 \qquad 0 < x < x_1 \qquad x_A = x_{A_0} \qquad [4.219]$$

$$t > 0 \qquad x = 0 \qquad \left(\frac{\partial x_A}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \qquad [4.220]$$

$$t > 0 \qquad x = x_1 \qquad \left(\frac{\partial x_A}{\partial x}\right)_{x=x_1} = -\frac{k_{x_A}}{D_{AB}}(x_{Ax_1} - x_{A_a}) \qquad [4.221]$$

La Ecuación [4.220] nos indica que no hay flujo por difusión en este límite y la [4.221] que se igualan los flujos, por difusión y por convección en los alrededores también en éste límite.

Al ser un modelo matemático análogo al de transmisión de calor en régimen no estacionario, sin generación, en placa plana, damos directamente su solución:

$$Y = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2 \operatorname{sen} \gamma_k}{\operatorname{sen} \gamma_k \cos \gamma_k + \gamma_k} e^{-X\gamma_k^2 \cos(\gamma_k^2)} \qquad [4.222]$$

$$\gamma_k \operatorname{tg} \gamma_k = \frac{1}{m} \qquad [4.223]$$

$$Y = \frac{c_A - c_{A_e}}{c_{A_0} - c_{A_e}} \qquad [4.224]$$

$$X = D_i \frac{t}{x_i^2} \qquad [4.225]$$

$$n = \frac{x}{x_1} \qquad [4.226]$$

$$m = \frac{D_i}{k_c x_1} \qquad [4.227]$$

En la Figura 4.12 se da la representación de Y frente a X, con m y n como parámetros, para el caso de una lámina de espesor $2x_1$.

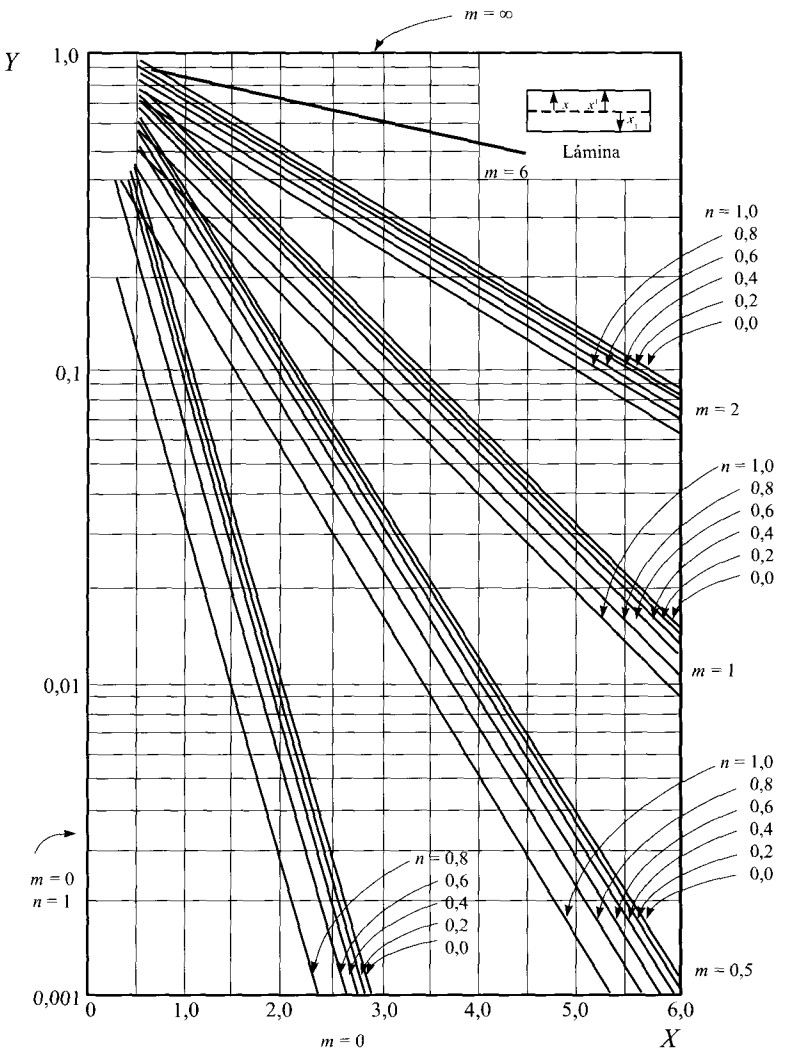


Figura 4.12. Transferencia de materia en estado no estacionario. Difusión de un solo componente en el seno de otro estacionario. Placa plana.

En la Figura 4.13 se da la representación de Y frente a X con m y n como parámetros para el caso de geometría cilíndrica, y en la Figura 4.14 de forma análoga para geometría esférica.

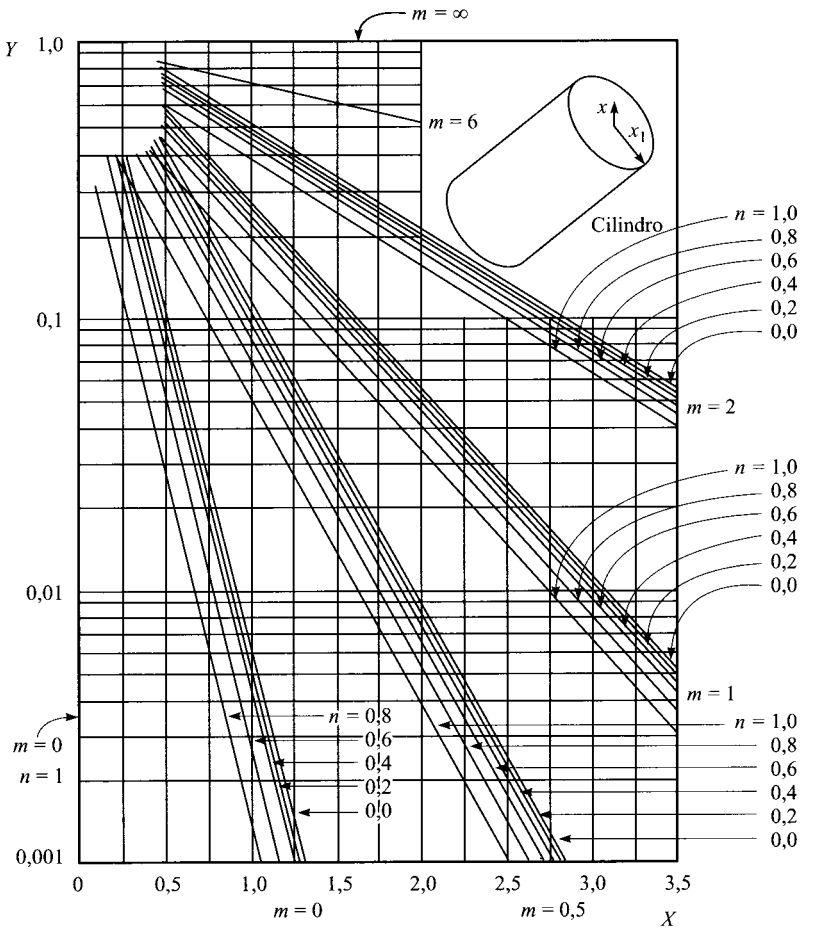


Figura 4.13. Transferencia de materia en estado no estacionario. Difusión de un sólo componente en el seno de otro estacionario. Geometría cilíndrica.

EJEMPLO 4.13.

Se impregnan con una disolución 1 molar de sal de vanadio, partículas esféricas de alúmina de 10 mm de diámetro, inicialmente saturados de agua. Se desea que la concentración de sal en todos los puntos de estas últimas sea al menos 0,8 mol/l. Calcular:

a) La duración de la impregnación.

b) La concentración salina a 2 mm de distancia de la superficie externa de las partículas una vez transcurrido el tiempo calculado en a).

Datos y notas:

- Coeficiente de transferencia de materia entre el seno del líquido y la superficie de las partículas: $5{,}4 \cdot 10^{-3}$ m/h.
- Difusividad de la sal en el agua que llena los poros: $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ m^2/s.
- Utilícese el gráfico Y frente a X con m y n como parámetros (Figura 4.12).

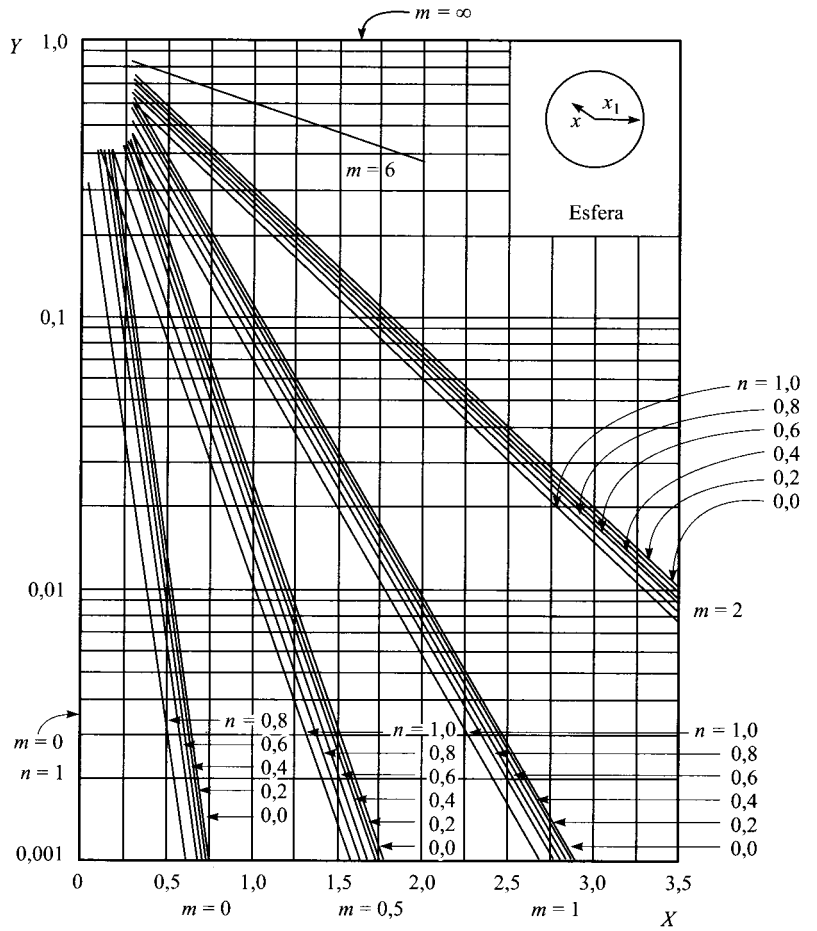
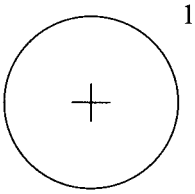


Figura 4.14. Transferencia de materia en estado no estacionario. Difusión de un sólo componente en el seno de otro estacionario. Geometría esférica.

Solución:



1 *M* sal vanadio

10 mm$^{\phi}$

0,8 *M* de sal al menos

Partícula esférica alúmina

$$Y = \frac{c_A - c_{A_e}}{c_{A_0} - c_{A_e}}$$

$$X = \frac{D_{AB}t}{R_1^2}$$

$$m = \frac{D_{AB}}{k_c R_1}$$

$$n = \frac{r}{R_1}$$

$$D_{AB} = 1{,}5 \cdot 10^{-8}\ \text{m}^2/\text{s}$$

$$k_c = 5{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{m/h}$$

a) Para $r = 0$ debe alcanzarse $c_A = 0{,}8$ mol/l:

$$Y = \frac{0{,}8 - 1}{0 - 1} = 0{,}2 \quad ; \quad m = \frac{D_{AB}}{k_c \cdot R_1} = \frac{(1{,}5 \cdot 10^{-8})(3600)}{(5{,}4 \cdot 10^{-3})(5 \cdot 10^{-3})} = 2$$

$$n = \frac{r}{R_1} = 0 \Bigg\} \xrightarrow{\text{Gráfico}} \begin{matrix} Y = 0{,}2 \\ m = 2 \\ n = 0 \end{matrix}$$

$$X = 1{,}3 = \frac{D_{AB}t}{R_1^2} = \frac{(1{,}5 \cdot 10^{-8})(3600)t}{(0{,}005)^2} \quad \therefore \quad t = 2167 \text{ seg} < > 36{,}1 \text{ min}$$

b) Concentración a 2 mm de la superficie una vez transcurrido el tiempo calculado en a):

$$X = 1{,}3 \quad ; \quad m = 2 \quad ; \quad n = \frac{r}{R_1} = \frac{3}{5} = 0{,}6$$

Del gráfico → $$Y = 0{,}17 = \frac{c_A - 1}{0 - 1} \quad \therefore \quad c_A = 0{,}83 \text{ mol/l}$$

4.6.4.2. Difusión unidimensional en mezclas binarias gaseosas. Presión, temperatura y propiedades físicas constantes

Supuestos dos componentes gaseosos A y B, con comportamiento ideal y propiedades físicas y de transporte constantes, las ecuaciones de conservación de materia total y de componente para una sola dirección de difusión en coordenadas rectangulares, tomarían las formas siguientes:

$$\frac{\partial v_x^*}{\partial x} = 0 \quad \therefore \quad v_x^* = f(t) \qquad [4.228]$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + v_x^* \frac{\partial c_A}{\partial x} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad \therefore \quad \frac{\partial x_A}{\partial t} + v_x^* \frac{\partial x_A}{\partial x} = D_{AB} \frac{\partial^2 x_A}{\partial x^2} \qquad [4.229]$$

Teniendo en cuenta la Ecuación [4.48]:

$$v_x^* = \frac{N_A + N_B}{c_t}$$

y sustituyendo en [4.229] se tendría:

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 x_A}{\partial x^2} - \frac{N_A + N_B}{c_t} \frac{\partial x_A}{\partial x} \qquad [4.230]$$

Ecuación diferencial en derivadas parciales no lineal y de segundo orden que junto con las condiciones límites que proceda constituirán el modelo matemático en cada caso en concreto.

Sistema semiinfinito

a) Difusión de un solo componente en el seno de otro estacionario.

b) Supóngase que el flujo del componente B sea nulo, es decir:

$$(N_B)_{x=0} = 0 \qquad [4.231]$$

Por consiguiente, el flujo del componente A para $x = 0$ tomará la forma:

$$(N_A)_{x=0} = -\frac{c_t}{1 - x_{A_0}} D_{AB}\left(\frac{\partial x_A}{\partial x}\right)_{x=0} \qquad [4.232]$$

y la ecuación de conservación del componente A, quedará en la forma siguiente:

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_{AB}\frac{\partial^2 x_A}{\partial x^2} + \frac{D_{AB}}{1 - x_{A_0}}\left(\frac{\partial x_A}{\partial x}\right)_{x=0}\frac{\partial x_A}{\partial x} \qquad [4.233]$$

que con las condiciones límites:

$$t = 0 \qquad 0 < x < \infty \qquad x_A = 0 \qquad [4.234]$$

$$t > 0 \qquad x = 0 \qquad x_A = x_{A_0} \qquad [4.235]$$

$$t > 0 \qquad x = \infty \qquad x_A = 0 \qquad [4.236]$$

constituirán el modelo matemático para este caso en particular, donde x_{A_0}, se corresponde con la concentración en la superficie interfacial a la temperatura y presión de que se trate.

Introduciendo la distancia adimensional:

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{4D_{AB}t}} \qquad [4.237]$$

y la función ψ:

$$\psi = -\frac{1}{2(1 - x_{A_0})}\left(\frac{\partial x_A}{\partial \eta}\right)_{\eta=0} \qquad [4.238]$$

el modelo anterior se transforma en el siguiente:

$$\frac{d^2 x_A}{d\eta^2} + (2\eta + \psi)\frac{\partial x_A}{\partial \eta} = 0 \qquad [4.239]$$

$$\eta = 0 \qquad x_A = x_{A_0} \qquad [4.240]$$

$$\eta = \infty \qquad x_A = 0 \qquad [4.241]$$

constituido por una ecuación diferencial ordinaria, cuya solución es la siguiente:

$$x_A = c_1 f_{er}\left(\frac{2(\eta - \psi)}{2}\right) + c_2 \quad \therefore \quad \frac{x_A}{x_{A_0}} = \frac{1 - f_{er}(\eta - \psi)}{1 + f_{er}\psi} \qquad [4.242]$$

como:

$$\frac{d}{dx}[f_{er}(x)] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \qquad [4.243]$$

se deduce:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{x_{A_0}}{1 - x_{A_0}} \frac{\exp(-\psi^2)}{1 + f_{er}\psi} \qquad [4.244]$$

ecuación que permite calcular los valores de ψ que corresponden a los de x_{A_0}. Por otra parte, el flujo del componente A, para $x = 0$, tomará la forma siguiente:

$$N_{A_{x=0}} = -\frac{c_t}{1 - x_{A_0}} \sqrt{\frac{D_{AB}}{4t}} \left(\frac{\partial x_A}{\partial \eta}\right)_{\eta=0} = -c_t \psi \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} = c_t x_{A_0} \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} \left(\sqrt{\pi} \frac{\psi}{x_{A_0}}\right) \qquad [4.245]$$

El valor de la velocidad molar para $x = 0$, se puede determinar por la siguiente expresión:

$$v^*_{x=0} = -\frac{D_{AB}}{1 - x_{A_0}} \left(\frac{\partial x_A}{\partial x}\right)_{x=0} \qquad [4.246]$$

Si $v^*_{x=0} = 0 \rightarrow \psi = 0$, por lo que se obtendría:

$$\frac{x_{A_0} - x_A}{x_{A_0}} = f_{er}\eta \qquad [4.247]$$

Para $v^*_x = 0$, el flujo del componente A tomaría la forma final siguiente:

$$N_{A_{x=0}} = -c_t D_{AB} \left(\frac{\partial x_A}{\partial x}\right)_{x=0} = -c_t \sqrt{\frac{D_{AB}}{4t}} \left(\frac{\partial x_A}{\partial \eta}\right)_{\eta=0} = c_t x_{A_0} \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} \qquad [4.248]$$

c) Contradifusión no equimolar.

Consideremos la reacción química de dimerización siguiente:

$$2C_4H_8 \rightarrow C_8H_{16}$$
$$2A \rightarrow B$$

estableciéndose una contradifusión no equimolar, tal que se verifica:

$$-\frac{1}{2} N_{A_{x=0}} = N_{B_{x=0}} \qquad [4.249]$$

El flujo del componente A para $x = 0$, se puede expresar como sigue:

$$N_{A_{x=0}} = -\frac{2c_t}{2 - x_{A_1}} D_{AB} \left(\frac{\partial x_A}{\partial x}\right)_{x=0} \qquad [4.250]$$

y la ecuación de conservación para el componente A tomaría la forma siguiente:

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 x_A}{\partial x^2} + \frac{D_{AB}}{2 - x_{A_1}} \left(\frac{\partial x_A}{\partial x}\right)_{x=0} \frac{\partial x_A}{\partial x} \qquad [4.251]$$

A continuación pasamos a considerar los casos siguientes:

i) Reacción instantánea sobre la superficie del catalizador.

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_{AB}\frac{\partial^2 x_A}{\partial x^2} + \frac{D_{AB}}{2 - x_{A_1}}\left(\frac{\partial x_A}{\partial x}\right)_{x=0}\frac{\partial x_A}{\partial x} \qquad [4.252]$$

$$t = 0 \qquad 0 < x < \infty \qquad x_A = x_{A_0} \qquad [4.253]$$

$$t > 0 \qquad x = 0 \qquad x_{A_1} = 0 \qquad [4.254]$$

$$t > 0 \qquad x = \infty \qquad x_{A_2} \text{ finito (entre } x_{A_0} \text{ y } 0) \qquad [4.255]$$

Aplicando el método de combinación de variables introduciendo las variables η y ψ, se llega a las dos expresiones siguientes:

$$\frac{x_A}{x_{A_0}} = \frac{f_{er}(\eta - \psi) + f_{er}\psi}{1 - f_{er}\psi} \qquad [4.256]$$

$$\psi = \frac{x_{A_0}}{\sqrt{\pi}}\frac{\exp(-\psi)^2}{1 + f_{er}\psi} \qquad [4.257]$$

que representan la distribución de concentraciones del componente a, en función de la posición y del tiempo.

El flujo de desaparición del componente A en la superficie del catalizador a causa de la dimerización será:

$$-N_{A_{x=0}} = c_t x_{A_0}\sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}}\frac{\exp(-\psi)}{1 + f_{er}\psi} \qquad [4.258]$$

Para $v_x^* = 0$, el valor del flujo del componente A viene dado por la expresión siguiente:

$$-N_{A_{x=0}} = c_t x_{A_0}\sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} \qquad [4.259]$$

ii) Velocidad de reacción finita sobre la superficie de catalizador.

El modelo matemático quedaría en la forma siguiente:

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_{AB}\frac{\partial^2 x_A}{\partial x^2} + \frac{D_{AB}}{2 - x_{A_1}}\left(\frac{\partial x_A}{\partial x}\right)_{x=0}\frac{\partial x_A}{\partial x} \qquad [4.260]$$

$$t = 0 \qquad 0 < x < \infty \qquad x_A = x_{A_0} \qquad [4.261]$$

$$t > 0 \qquad x = 0 \qquad N_{A_{x=0}} = -2N_{B_{x=0}} = -k_S c_A \qquad [4.262]$$

$$t > 0 \qquad x = \infty \qquad x_{A_2} \text{ finito (entre } x_{A_0} \text{ y } 0) \qquad [4.263]$$

$$t > 0 \qquad x = 0 \qquad \frac{2D_{AB}}{k_S}\left(\frac{\partial x_A}{\partial x}\right)_{x=0} = x_{A_{x=0}}(2 - x_{A_{x=0}}) \qquad [4.264]$$

Modelo matemático que no tiene solución analítica. Deberá resolverse mediante métodos numéricos, presuponiendo determinadas distribuciones de concentraciones.

4.6.5. Régimen no estacionario. Difusión con generación

Para este caso se cumplen las siguientes condiciones:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} \neq 0 \qquad \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \neq 0 \qquad \frac{\partial T}{\partial t} \neq 0 \qquad R_A \neq 0 \qquad [4.265]$$

4.6.5.1. Difusión unidimensional de un solo componente con velocidad másica despreciable, presión, temperatura y propiedades físicas prácticamente constantes

El modelo matemático representativo del sistema cumplirá las siguientes ecuaciones en coordenadas rectangulares.

$$\vec{v} = 0 \qquad [4.266]$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB}\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + R_{c_A} \quad \therefore \quad \frac{\partial x_A}{\partial t} = D_{AB}\frac{\partial^2 x_A}{\partial x^2} + R_{x_A} \qquad [4.267]$$

y en coordenadas esféricas:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_i\left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_A}{\partial r}\right) + R_{c_A} \quad \therefore \quad \frac{\partial c_A}{\partial t} = D_i\left(\frac{\partial^2 x_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial x_A}{\partial r}\right) + R_{x_A} \qquad [4.268]$$

Reacción química homogénea

$$A + B \rightarrow 2C \qquad \Delta H \downarrow\downarrow \qquad -R_{x_A} = -\frac{dx_A}{dt} = k_1 x_A \qquad [4.269]$$

Al modelo matemático se representará mediante las ecuaciones:

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_{AB}\frac{\partial^2 x_A}{\partial x^2} - k_1 x_A \qquad [4.270]$$

$$t = 0 \qquad 0 < x < \infty \qquad x_A = 0 \qquad [4.271]$$

$$t > 0 \qquad x = 0 \qquad x_A = x_{A_0} \qquad [4.272]$$

$$t > 0 \qquad x = \infty \qquad x_{A_2} \text{ finito (entre } x_{A_0} \text{ y } 0) \qquad [4.273]$$

Por transformada de Laplace:

$$s\bar{f}(s) = D_{AB}\frac{d^2\bar{f}(s)}{dx^2} - k_1\bar{f}(s) \qquad [4.274]$$

donde:

$$\bar{f}(s) = L(x_A(t, x)) \qquad [4.275]$$

La solución es de la forma siguiente:

$$\bar{f}(s) = A\exp(x\sqrt{k}) + B\exp(-x\sqrt{k}) \qquad [4.276]$$

siendo:

$$k = \frac{s + k_1}{D_{AB}} \qquad [4.277]$$

y A y B las constantes de integración a determinar.

Deben cumplirse:

$$x = \infty \qquad \bar{f}(s) = \text{finita} \quad \Rightarrow \quad A = 0 \qquad [4.278]$$

$$x = 0 \qquad \bar{f}(s) = \frac{x_{A_0}}{s} \quad \Rightarrow \quad B = \frac{x_{A_0}}{s} \qquad [4.279]$$

obteniéndose:

$$\bar{f}(s) = \frac{x_{A_0}}{s}\exp(-x\sqrt{k}) \qquad [4.280]$$

La transformada inversa:

$$L^{-1}[\bar{f}(s)] = x_A \int_0^t \frac{x}{2\sqrt{\pi D_{AB}u^3}} \exp\left(-ku - \frac{x^2}{4D_{AB}\eta}\right)du \qquad [4.281]$$

o bien:

$$\frac{x_A}{x_{A_0}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{\sqrt{4D_{AB}t}}}^{\infty} \exp\left(-\lambda^2 - \frac{k_1x^2}{4D_{AB}\lambda^2}\right)d\lambda \quad \therefore \qquad [4.282]$$

$$\therefore \quad \frac{2x_A}{x_{A_0}} = \exp\left(x\sqrt{\frac{k_B}{D_{AB}}}\right) f_{erc}\left[\frac{x}{\sqrt{4D_{AB}t}} + \sqrt{k_1t}\right] +$$

$$+ \exp\left(-x\sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}}\right) f_{erc}\left[\frac{x}{\sqrt{4D_{AB}t}} - \sqrt{k_1t}\right] \qquad [4.283]$$

Expresión de la distribución de concentraciones en función de la posición y del tiempo.

En la superficie interfacial, $\vec{v} = 0$; y el flujo del componente A quedará en la forma:

$$N_{A_{x=0}} = -c_tD_{AB}\left(\frac{\partial x_A}{\partial x}\right)_{x=0} = c_tx_{A_0}\sqrt{k_1D_{AB}}\left[f_{er}\sqrt{k_1t} + \frac{\exp(-k_1t)}{\sqrt{\pi k_1t}}\right] \qquad [4.284]$$

La cantidad total de A absorbida por el líquido B en un tiempo t_0, por unidad de superficie será:

$$\int_0^{t_0} N_{A_{x=0}}dt = c_tx_{A_0}\sqrt{k_1D_{AB}}\left[\left(t_0 + \frac{1}{2k_1}\right)f_{er}\sqrt{k_1t_0} + \sqrt{\frac{t_0}{\pi k_1}}\exp(-k_1t_0)\right] \qquad [4.285]$$

Para $t_0 \to \infty$

$$\int_0^{t_0 \to \infty} N_{A_{x_0}} dt \to c_t x_{A_0} \sqrt{k_1 D_{AB}} \left(t_0 + \frac{1}{2k_1} \right) \qquad [4.286]$$

Reacción química heterogénea

$$A \to B \qquad \Delta H \downarrow\downarrow \qquad -R_{x_A} = -\frac{dx_A}{dt} = k_1 x_A \qquad [4.287]$$

i) Agitación intensa. Mezcla perfecta:
El modelo matemático representativo tomará la forma siguiente:

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 x_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial x_A}{\partial r} \right) - k_1 x_A \qquad [4.288]$$

$$t = 0 \qquad 0 \leqslant r \leqslant r_0 \qquad x_A = 0 \qquad [4.289]$$

$$t > 0 \qquad r = 0 \qquad \frac{\partial x_A}{\partial r} = 0 \qquad [4.290]$$

$$t > 0 \qquad r = r_0 \qquad x_A = x_{A_s} = x_{A_0} \qquad [4.291]$$

Cambio de variables:

$$u = x_A r \qquad [4.292]$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - k_1 u \qquad [4.293]$$

$$t = 0 \qquad 0 \leqslant r \leqslant r_0 \qquad u = 0 \qquad [4.294]$$

$$t > 0 \qquad r = 0 \qquad \frac{\partial u}{\partial r} = 0 \qquad [4.295]$$

$$t > 0 \qquad r = r_0 \qquad u = r_0 x_{A_s} = u_s \qquad [4.296]$$

Para $k_1 = 0$ (ausencia de reacción química):

$$\frac{u_1}{u_s} = \frac{r}{r_0} \left\{ 1 + \frac{2r_0}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi r}{r_0} e^{-\frac{D_A n^2 \pi^2 t}{r_0^2}} \right\} \qquad [4.297]$$

La solución de la Ecuación [4.293] será de la forma:

$$u = k_1 \int_0^t u_1 e^{-k_1 t} dt + u_1 e^{-k_1 t} \qquad [4.298]$$

Es decir, teniendo en cuenta el valor de u_1, Ecuación [4.297], se tiene:

$$\frac{u}{u_s} = k_1 \int_0^t \frac{r}{r_0}\left[1 + \frac{2r_0}{\pi r}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\operatorname{sen}\frac{n\pi r}{r_0}\, e^{-\frac{D_A n^2\pi^2 t}{r_0^2}}\right] e^{-k_1 t}\, dt +$$

$$+ \frac{r}{r_0}\left[1 + \frac{2r_0}{\pi r}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\operatorname{sen}\frac{n\pi r}{r_0}\, e^{-\frac{D_A n^2\pi^2 t}{r_0^2}}\right] e^{-k_1 t} \qquad [4.299]$$

Ecuación que integrada, tras reagrupar términos y deshacer el cambio de variables, conduce a la siguiente expresión:

$$\frac{x_A}{x_{A_0}} = 1 + \frac{2r_0}{\pi r} k_1 \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\operatorname{sen}\frac{n\pi r}{r_0} + \frac{2r_0}{\pi r}(k_1 - 1)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\operatorname{sen}\frac{n\pi r}{r_0}\, e^{-\left(\frac{D_A n^2\pi^2}{r_0^2} + k_1\right)t} \qquad [4.300]$$

Expresión de la distribución de concentraciones del componente A en función del tiempo y de la posición en el interior de las partículas esféricas.

ii) Agitación moderada (resistencia apreciable a la transferencia de materia):

$$t > 0 \qquad r = r_0 \qquad D_A\left(\frac{\partial x_A}{\partial r}\right)_{r=r_0} = k_{x_A}(x_A - x_{A_s}) \qquad [4.301]$$

cuando $k_1 = 0$:

$$\frac{d^2\bar{f}(s)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\bar{f}(s)}{dr} = \frac{s\bar{f}(s)}{D_A} \qquad [4.302]$$

siendo:

$$\bar{f}(s) = L[x_A(t, r)] \qquad [4.303]$$

Cambio de variables:

$$\eta = r\sqrt{\frac{-s}{D_A}} \qquad [4.304]$$

$$\frac{d^2\bar{f}(s)}{d\eta^2} + \frac{2}{\eta}\frac{d\bar{f}(s)}{dr} + \bar{f}(s) = 0 \qquad [4.305]$$

Segundo cambio de variables:

$$u = \bar{f}(s)\eta\sqrt{\frac{-s}{D_A}} \qquad [4.306]$$

$$\frac{d^2u}{d\eta^2} + u = 0 \qquad [4.307]$$

$$u = A_1\cos\eta + A_2\operatorname{sen}\eta \qquad [4.308]$$

Deshaciendo los cambios:

$$\bar{f}(s) = \frac{1}{r\sqrt{-\frac{s}{D_A}}} \left\{ A_1 \cos r\sqrt{-\frac{s}{D_A}} + A_2 r\sqrt{-\frac{s}{D_A}} \right\} \qquad [4.309]$$

Teniendo en cuenta que se verifica que:

$$x_A \text{ finita en el centro de la partícula} \quad \Rightarrow \quad A_1 = 0$$

Haciendo:

$$\gamma = \eta_{r=r_0} = r_0\sqrt{-\frac{s}{D_A}} \qquad [4.310]$$

$$\delta = \frac{D_A}{k_{x_A} r_0} \qquad [4.311]$$

La transformada de la condición límite [4.301] puede escribirse como sigue:

$$r = r_0 \qquad \bar{f}(s) = -\frac{\operatorname{sen}\gamma}{\gamma} \frac{\frac{r_0^2 x_{A_0}}{D_A}}{\delta\gamma^2 \cos\gamma + (1-\delta)\gamma \operatorname{sen}\gamma} \qquad [4.312]$$

Se deduce:

$$A_2 = -\frac{\frac{r_0^2 x_{A_0}}{D_A}}{\delta\gamma^2 \cos\gamma + (1-\delta)\gamma \operatorname{sen}\gamma} \qquad [4.313]$$

y a su vez:

$$\bar{f}(s) = \frac{r_0^3 \frac{x_{A_0}}{D_A}}{r} = \frac{\operatorname{sen}\gamma \frac{r}{r_0}}{\delta\gamma^3 \cos\gamma + (1-\delta)\gamma^2 \operatorname{sen}\gamma} \qquad [4.314]$$

Para invertir la transformada [4.314] se utilizará el método de residuos. Si se representa por $x_{A_0}(r, t)$ la solución de la Ecuación [4.288] cuando $k_1 = 0$ su expresión matemática será:

$$x_{A_0}(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n(r, t) \qquad [4.315]$$

Siendo:

$$\rho_n(r, t) = \lim_{s \to s_n} [(s - s_n)e^{st} \cdot \bar{f}(s)] \qquad [4.316]$$

Representando por $s_1, s_2, \ldots, s_n$ los polos de la función $\bar{f}(s)$, es decir las raíces del denominador.

El polo $s = 0$, punto singular y su residuo deben determinarse independientemente:

$$\rho_0(r, t) = \lim_{s\to 0}[se^{st}\cdot\bar{f}(s)] = \frac{\dfrac{r_0^3 x_{A_0}}{D_A}}{r}\lim_{s\to 0}\frac{se^{st}\operatorname{sen}\left(\gamma\dfrac{r}{r_0}\right)}{\delta\gamma^3\cos\gamma + (1-\delta)\gamma^2\operatorname{sen}\gamma} \qquad [4.317]$$

Para calcular el límite de la Ecuación [4.317] hay que desarrollar en serie el numerador (N) y el denominador (D) de su última fracción:

$$N = se^{st}\operatorname{sen}\left(\gamma\frac{r}{r_0}\right) = -\frac{\gamma^2}{r_0^2/D_A}e^{-\frac{\gamma^2}{r_0^2/D_A}t}\operatorname{sen}\left(\gamma\frac{r}{r_0}\right) =$$

$$= -\frac{\gamma^2}{r_0^2/D_A}\left\{1 - \frac{t}{r_0^2/D_A}\gamma^2 + \left(\frac{t}{r_0^2/D_A}\right)^2\frac{\gamma^4}{2!} - \left(\frac{t}{r_0^2/D_A}\right)^3\frac{\gamma^6}{3!} + \cdots\right\}\cdot$$

$$\cdot\left\{\gamma\frac{r}{r_0} - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3\frac{\gamma^3}{3!} + \left(\frac{r}{r_0}\right)^3\frac{\gamma^5}{5!}\right\} =$$

$$= -\frac{\gamma^3}{r_0^3/D_A}r\left\{1 - \frac{t}{r_0^2/D_A}\gamma^2 + \left(\frac{t}{r_0^2/D_A}\right)^2\frac{\gamma^4}{2!} - \left(\frac{t}{r_0^2/D_A}\right)^3\frac{\gamma^6}{3!} + \cdots\right\}\cdot$$

$$\cdot\left\{1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\frac{\gamma^2}{3!} + \left(\frac{r}{r_0}\right)^4\frac{\gamma^4}{5!} - \cdots\right\} \qquad [4.318]$$

$$D = \delta\gamma^2(\gamma\cos\gamma - \operatorname{sen}\gamma) + \gamma^2\operatorname{sen}\gamma = \delta\gamma^2\left\{\left[\gamma - \frac{\gamma^3}{2!} + \frac{\gamma^5}{4!} - \frac{\gamma^7}{6!} + \cdots\right] + \right.$$

$$\left. + \left[-\gamma + \frac{\gamma^3}{3!} - \frac{\gamma^5}{5!} + \frac{\gamma^7}{7!} - \cdots\right]\right\} + \gamma^2\left\{\gamma - \frac{\gamma^3}{3!} + \frac{\gamma^5}{5!} - \frac{\gamma^7}{7!} + \cdots\right\} =$$

$$= \gamma^3\left\{\delta\left[-\frac{\gamma^2}{3} + \frac{\gamma^4}{50} - \frac{\gamma^7}{840} + \cdots\right] + \left[1 - \frac{\gamma^2}{3!} + \frac{\gamma^4}{5!} - \frac{\gamma^6}{7!} + \cdots\right]\right\} \qquad [4.319]$$

Por consiguiente se tiene:

$$\rho_0(r, t) = \frac{\dfrac{r_0^3 x_{A_0}}{D_A}}{r}\lim_{\gamma\to 0}\frac{N}{D} = \frac{\dfrac{r_0^3 x_{A_0}}{D_A}}{r}\frac{r}{\dfrac{r_0^3}{D_A}} = x_{A_0} \qquad [4.320]$$

Los restantes residuos, están determinados para cada una de la soluciones γ_n de la ecuación trascendente:

$$\delta\gamma\cos\gamma + (1-\delta)\operatorname{sen}\gamma = 0 \quad \therefore \quad \frac{\operatorname{tg}\gamma}{\gamma} = \frac{\delta}{\delta - 1} \qquad [4.321]$$

que se deduce del denominador de la función $\bar{f}(s)$ [4.314] al dividirlo por γ^2 para eliminar la raíz $\gamma = 0$. Su expresión es:

$$\rho_n(r, t) = \frac{\dfrac{r_0^3 x_{A_0}}{D_A}}{r} \lim_{\gamma \to \gamma_n} \frac{-1/r_0^2/D_A(\gamma^2 - \gamma_n^2) e^{-\frac{t}{r_0^2/D_A}\gamma^2} \operatorname{sen}\left(\gamma \dfrac{r}{r_0}\right)}{\gamma^2[\delta\gamma \cos\gamma + (1 - \delta)\operatorname{sen}\gamma]} \qquad [4.322]$$

Para calcular el límite de la expresión anterior, se hace un desarrollo en serie alrededor de γ_n, el denominador de la última fracción $D(\gamma)$:

$$D(\gamma) = D(\gamma_n) + D'(\gamma_n)(\gamma - \gamma_n) + \frac{D''(\gamma_n)}{2!}(\gamma - \gamma_n)^2 + \cdots \qquad [4.323]$$

y como se verifica que:

$$D(\gamma_n) = 0 \qquad [4.324]$$

La Ecuación [4.322] toma la forma:

$$\rho_n(r, t) = \frac{\dfrac{r_0^3 x_{A_0}}{D_A}}{r} \lim_{\gamma \to \gamma_n} \frac{-1/r_0^2/D_A(\gamma + \gamma_n)(\gamma - \gamma_n) e^{-\frac{t}{r_0^2/D_A}\gamma^2} \operatorname{sen}\left(\gamma \dfrac{r}{r_0}\right)}{(\gamma - \gamma_n)\left[D'(\gamma_n) + \dfrac{D''(\gamma_n)}{2!}(\gamma - \gamma_n) + \cdots\right]} =$$

$$= -\frac{r_0 x_{A_0}}{r} \frac{2\gamma_n e^{-\frac{t}{r_0^2/D_A}\gamma_n^2} \operatorname{sen}\left(\gamma_n \dfrac{r}{r_0}\right)}{D'(\gamma_n)} \qquad [4.325]$$

Dada la forma del denominador $D(\gamma)$ de la última fracción de la Ecuación [4.325], se llega a:

$$D'(\gamma) = \gamma[(2\delta + 1)\gamma \cos\gamma - (\delta\gamma^2 + 2\delta - 2)\operatorname{sen}\gamma_n] \qquad [4.326]$$

Por tanto, sustituyendo este valor de $D'(\gamma)$ en la Ecuación [4.325] se llega a la expresión siguiente:

$$\rho_n(r, t) = -\frac{2r_0 x_{A_0}}{r} \frac{e^{-\frac{t}{r_0^2/D_A}\gamma_n^2} \operatorname{sen}\left(\gamma_n \dfrac{r}{r_0}\right)}{(2\delta + 1)\gamma_n \cos\gamma_n - (\delta\gamma_n^2 + 2\delta - 2)\operatorname{sen}\gamma_n} \qquad [4.327]$$

para $k_1 = 0$:

$$x_{A_0}(r, t) = x_{A_0}\left\{1 - \frac{2r_0\delta}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{t}{r_0^2/D_A}\gamma_n^2} \operatorname{sen}\left(\gamma_n \dfrac{r}{r_0}\right)}{(2\delta + 1)\gamma_n \cos\gamma_n - (\delta\gamma_n^2 + 2\delta - 2)\operatorname{sen}\gamma_n}\right\} \qquad [4.328]$$

que expresa la distribución de concentraciones del compuesto A en el interior de las partículas de catalizador en cada momento, si no se desarrollase reacción química alguna ($k_1 = 0$). Finalmente la solución del modelo matemático para el sistema en estudio vendrá dada por la siguiente expresión:

$$\frac{x_A}{x_{A_0}} = 1 - \frac{2r_0}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\operatorname{sen}\left(\gamma_n \frac{r}{r_0}\right)}{(2\delta + 1)\gamma_n \cos \gamma_n - (\delta\gamma_n^2 + 2\delta - 2) \operatorname{sen} \gamma_n} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \frac{1 + \dfrac{\gamma_n^2}{k_1 r_0^2/D_A} \, e^{-\left(1 + \frac{\gamma_n^2}{k_1 r_0^2/D_A}\right) k_1 t}}{1 + \dfrac{\gamma_n^2}{k_1 r_0/D_A}} \right] \qquad [4.329]$$

Expresión de la distribución de concentraciones del componente A reaccionante en función del tiempo y de la posición en el interior de las partículas.

El flujo de reactante A en la superficie de la esfera, al ser $\vec{v}^* = 0$, será:

$$(N_A)_{r=0} = -C_t D_A \left(\frac{\partial x_A}{\partial r}\right)_{r=r_0} =$$

$$= \frac{2C_t D_A x_{A_1}}{r_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(\delta^2\gamma_n^2 - 2\delta + 1)} \frac{1 + \dfrac{\gamma_n^2}{k_A r_0/D_A} \, e^{\left(1 + \frac{\gamma_n^2}{k_A r_0/D_A}\right) k_1 t}}{1 + \dfrac{\gamma_n^2}{k_A r_0/D_A}} \qquad [4.330]$$

y la cantidad total de reactante A desaparecido por unidad de superficie de catalizador, en un tiempo t será:

$$\int_0^{t_0} (N_A)_{r=r_0} dt = \frac{2c_t D_A x_{A_1}}{r_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(1 + \dfrac{\gamma_n^2}{k_A r_0/D_A}\right) k_1 t + \dfrac{\gamma_n^2}{k_A r_0/D_A} \left(1 - e^{\left(1 + \frac{\gamma_n^2}{k_A r_0/D_A}\right) k_1 t}\right)}{(\delta^2\gamma_n^2 - 2\delta + 1)\left(1 + \dfrac{\gamma_n^2}{k_A r_0/D_A}\right)^2 k_1} \qquad [4.331]$$

5 Evaporación

5.1. Introducción

5.2. Balances de materia y entálpicos

5.3. Recuperación de energía de los vapores

5.4. Transmisión de calor

5.5. Datos entálpicos

5.6. Características de evaporadores. Tipos de evaporadores

5.7. Método de cálculo

5.8. Sistemas de múltiple efecto
- 5.8.1. Análisis simplificado del sistema de múltiple efecto
  - 5.8.1.1. Área de cada efecto
  - 5.8.1.2. Número óptimo de efectos
- 5.8.2. Análisis real del sistema de múltiple efecto

5.9. Compresión del vapor
- 5.9.1. Compresión mecánica del vapor
- 5.9.2. Compresión térmica del vapor

5.10. Evaporadores con fluido de calefacción secundario

5.1. Introducción

Evaporación es la concentración de disoluciones por ebullición. Un evaporador de transmisión indirecta de calor, no es más que un intercambiador de calor modificado.

Puesto que la evaporación implica una ebullición, la subcapa gaseosa en contacto con la fase líquida en la interfase líquido-vapor, estará constituida por vapor generado y por consiguiente no habrá resistencia a la transferencia de materia en la fase gaseosa, de ahí que esta operación esté controlada por la velocidad de transferencia de calor y no por la correspondiente de transferencia de materia, pudiendo ser estudiada dentro de un capítulo dedicado a la transmisión de calor.

En la Figura 5.1 se representa un evaporador de este tipo:

a) De forma esquematizada.
b) De forma simbólica.

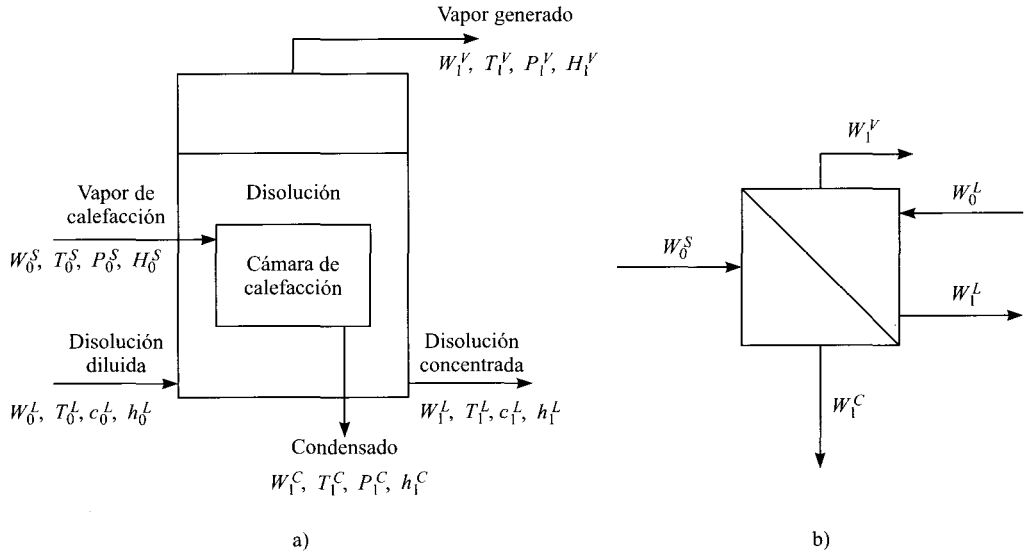


Figura 5.1. Representación esquematizada de un evaporador: a) Esquema simplificado. b) Esquema simplificado simbólico.

La nomenclatura a utilizar es la siguiente:

W = Caudal de la corriente.
Subíndice 0 = Corriente entrante.
Subíndice 1 = Corriente saliente.
P = Presión.
T = Temperatura.
c = Concentración.
H = Entalpía corriente gaseosa por unidad de masa.
h = Entalpía corriente líquida por unidad de masa.
Superíndice S = Vapor vivo.
Superíndice C = Condensado.
Superíndice V = Vapor generado.
Superíndice L = Corriente líquida.

El análisis matemático del evaporador requiere la realización de balances de materia, de entalpía y la utilización de la ecuación de transmisión de calor. A continuación, pasamos a considerar estos apartados.

5.2. Balances de materia y entálpicos

Balance de materia global:

$$W_0^L = W_1^L + W_1^V \quad ; \quad W_0^S + W_0^L = W_1^C + W_1^L + W_1^V \tag{5.1}$$

Balance de materia del componente volátil:

$$W_0^L \cdot c_0^L = W_1^L \cdot c_1^L + W_1^V \tag{5.2}$$

Balance de energía:

$$W_0^S \cdot H_0^S + W_0^L \cdot h_0^L = W_1^C \cdot h_1^C + W_1^L \cdot h_1^L + W_1^V \cdot H_1^V \quad \therefore$$
$$\therefore \quad Q = W_0^S \cdot H_0^S - W_1^C \cdot h_1^C = W_0^S (H_0^S - h_1^C) \tag{5.3}$$

donde Q es el caudal de calor transmitido a través de la superficie de calefacción del evaporador.

5.3. Recuperación de energía de los vapores

Teniendo en cuenta que las corrientes entálpicas del condensado y los dos líquidos tienen un contenido entálpico mucho menor que el correspondiente al de las corrientes de vapores vivo y generado se llega a la siguiente conclusión:

$$W_0^S H_0^S \cong W_1^V H_1^V \tag{5.4}$$

En la Figura 5.2, de forma esquematizada se representan los caudales de energía que parten de las distintas corrientes entrantes y salientes del evaporador, pudiendo observarse cómo la

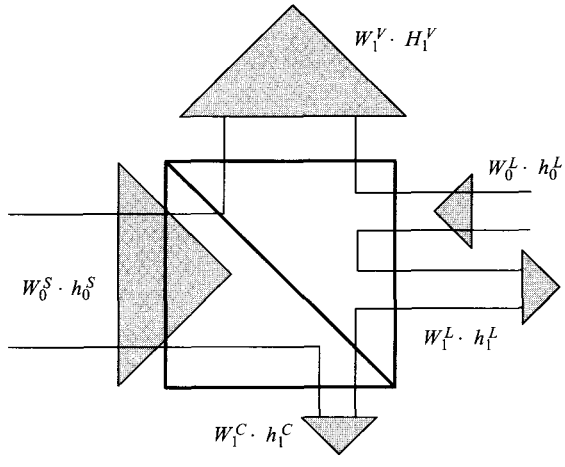


Figura 5.2. Representación esquematizada de las corrientes entálpicas en un evaporador.

energía que se transmite desde el vapor de calefacción, sale del evaporador en la corriente de vapor generado.

Es evidente pues, que se haga necesaria la recuperación de la energía de los vapores en los procesos de evaporación. Los métodos a seguir son los siguientes:

— Utilización de sistemas de múltiple efecto.
— Recompresión del vapor generado: mecánicamente o térmicamente.
— Utilización de un fluido de calefacción secundario.

Que se verán más adelante en los Apartados 5.8, 5.9 y 5.10.

5.4. Transmisión de calor

Como en un cambiador de calor, el caudal de calor transmitido Q, en el evaporador puede darse a través de la ecuación de transmisión de calor, que se puede expresar de la forma siguiente:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T \begin{cases} Q = U_{ap} \cdot A \cdot \Delta t_{ap} \\ Q = U_C \cdot A \cdot \Delta t_c \end{cases} \qquad [5.5]$$

donde U es el coeficiente global de transmisión de calor en el evaporador, que puede tomar la forma U_{ap}, coeficiente aparente, o U_C, coeficiente corregido, dependiendo de cual fuese el criterio que se siga en la determinación de la temperatura de ebullición de la disolución en el evaporador y A es el área para la transmisión de calor.

El valor de Δt_{ap} viene dado por la diferencia entre la temperatura de condensación del vapor de calefacción T_0^S y la temperatura de ebullición del líquido en la cámara de evaporación, medida a través de la presión existente en dicha cámara, lo que implica la no consideración de la elevación del punto de ebullición por efecto del soluto en la disolución o la debida a cualquier gradiente hidráulico. Análogamente para el cálculo de ΔT_c, habría que considerar todas las posibles correcciones ya indicadas, en la determinación de la temperatura de ebullición del líquido en la cámara de evaporación

5.5. Datos entálpicos

Se hace necesario el conocimiento de las entalpías específicas de las corrientes tanto líquidas como vapores que entran y salen de un evaporador. En el caso de que la corriente esté constituida por un componente puro por ejemplo: las corrientes W_0^S, W_1^C y W_1^V, normalmente son corrientes de vapor de agua de calefacción, de agua líquida y de vapor de agua generado, las entalpías específicas se pueden encontrar fácilmente en la bibliografía. Cuando las corrientes están constituidas por más de un componente se requiere la determinación experimental de las mismas. Estas pueden darse en forma gráfica, como puede verse en la Figura 5.3, donde se representa la entalpía específica de la disolución en función de la concentración de la misma, con la temperatura como parámetro.

En la Figura 5.4 se representa el conocido diagrama de Dühring, que relaciona el punto de ebullición de la disolución con el correspondiente del componente puro, con la concentración como parámetro.

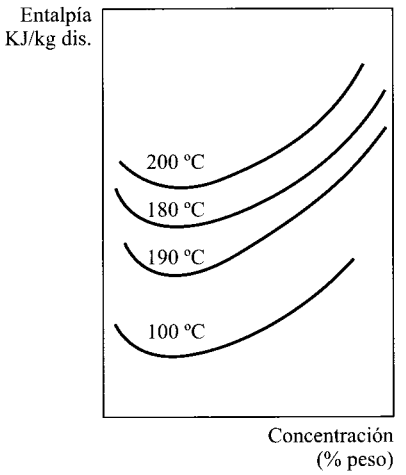


Figura 5.3. Diagrama entalpía-concentración para una disolución.

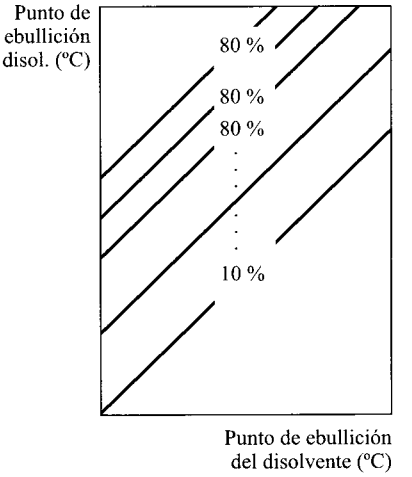


Figura 5.4. Diagrama de Dühring para una disolución.

En el caso de no disponerse de los datos experimentales, no queda más remedio que la simplificación en los cálculos para la determinación de las entalpías específicas de las disoluciones, a partir de los componentes de las mismas.

Para la determinación del calor latente de cambio de estado para el agua suele recurrirse a la fórmula empírica siguiente, denominada *ecuación de Regnault*:

$$r = 606{,}5 - 0{,}695 \cdot T \qquad [5.6]$$

donde:

r = Calor de cambio de estado líquido-vapor para el agua en Kcal/kg.

T = Temperatura en °C.

5.6. Características de evaporadores. Tipos de evaporadores

En un evaporador hay que conocer su capacidad, economía y consumo de vapor de calefacción que vienen dados por las expresiones siguientes:

$$\text{Capacidad} = \frac{\text{kilogramo de disolvente evaporado}}{\text{tiempo}} \qquad [5.7]$$

$$\text{Economía} = \frac{\text{kilogramo de disolvente evaporado}}{\text{kilogramo de vapor de calefacción}} \qquad [5.8]$$

$$\text{Consumo de vapor de calefacción} = \frac{\text{capacidad}}{\text{economía}} = \frac{\text{kilogramo vapor de calefacción}}{\text{tiempo}} \qquad [5.9]$$

Como características de un evaporador, tenemos:

Recinto de calefacción o calandria. En él entra la corriente de vapor vivo con caudal másico W_0^S y entalpía específica H_0^S y sale la corriente líquida de condensado con caudal $W_0^S = W_1^C$ y entalpía específica h_1^C.

Cámara de evaporación. De ella sale la corriente de disolución concentrada de caudal másico W_1^L y entalpía específica h_1^L y a ella entra la corriente de disolución diluida a evaporar con caudal másico W_0^L y entalpía específica h_0^L. De ella también sale la corriente de vapor generado con caudal másico W_1^V y entalpía específica H_1^V.

A continuación pasamos a considerar los distintos tipos de evaporadores más en uso con transmisión indirecta de calor:

— Evaporadores de tubos horizontales con vapor por el interior de los tubos y circulación natural. Son los más clásicos y utilizados en el pasado.
— Ídem de tubos verticales cortos con vapor por el exterior de los tubos y circulación natural. Son muy útiles para evaporaciones a gran escala.
— Ídem de tubos largos verticales con vapor por el exterior de los tubos y circulación natural. La velocidad de circulación y el caudal de calor transmitido aumentan rápidamente alcanzándose coeficientes de transmisión de calor elevados.
— Ídem de tubos verticales, horizontales o inclinados con vapor por el exterior de los tubos y circulación forzada. La convección forzada incrementa el coeficiente de transmisión de calor. Se utilizan en evaporaciones muy variadas.
— Ídem de película ascendente o descendente. Por su alto coeficiente de transmisión de calor están indicados para la evaporación de líquidos sensibles al calor y de viscosidad elevada.

Las Figuras 5.5 a 5.17, muestran de forma esquematizada distintos tipos de evaporadores que pueden enclavarse dentro de los distintos apartados anteriormente expuestos.

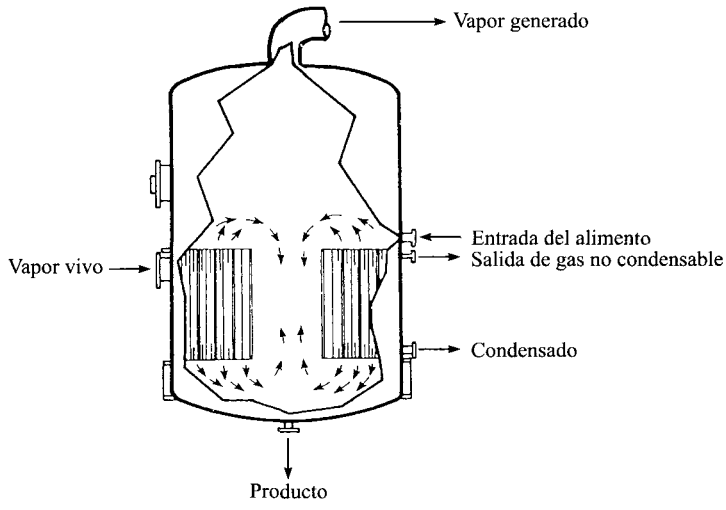


Figura 5.5. Evaporador de tubo vertical corto. Contiene un cambiador de tubo vertical dentro del cuerpo cilíndrico del evaporador.

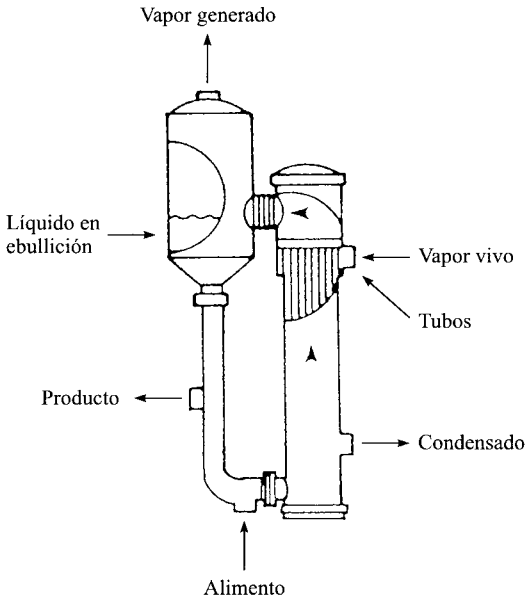


Figura 5.6. Evaporador de tubo vertical con cambiador de calor.

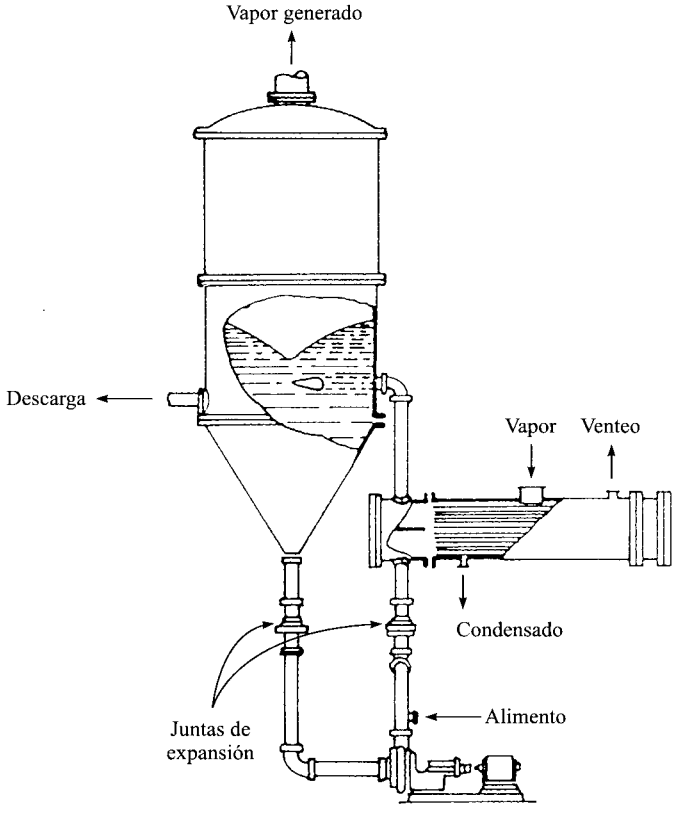


Figura 5.7. Evaporador con circulación forzada y superficie de calentamiento horizontal.

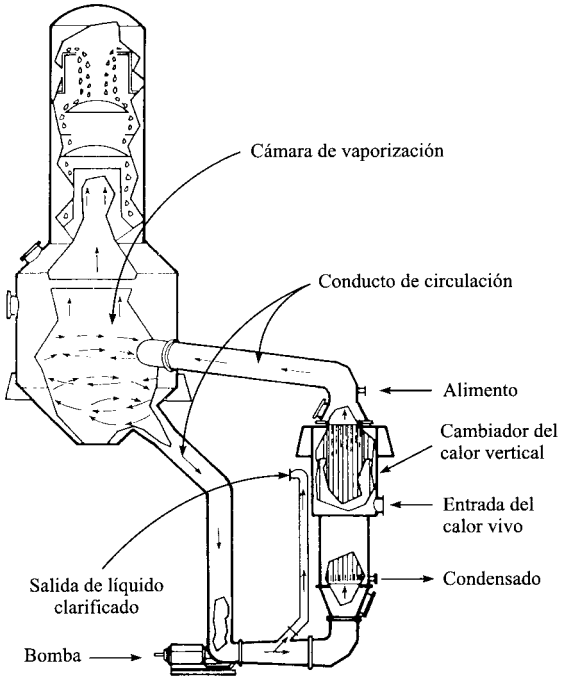


Figura 5.8. Evaporador de circulación forzada y tubo vertical con entrada sumergida.

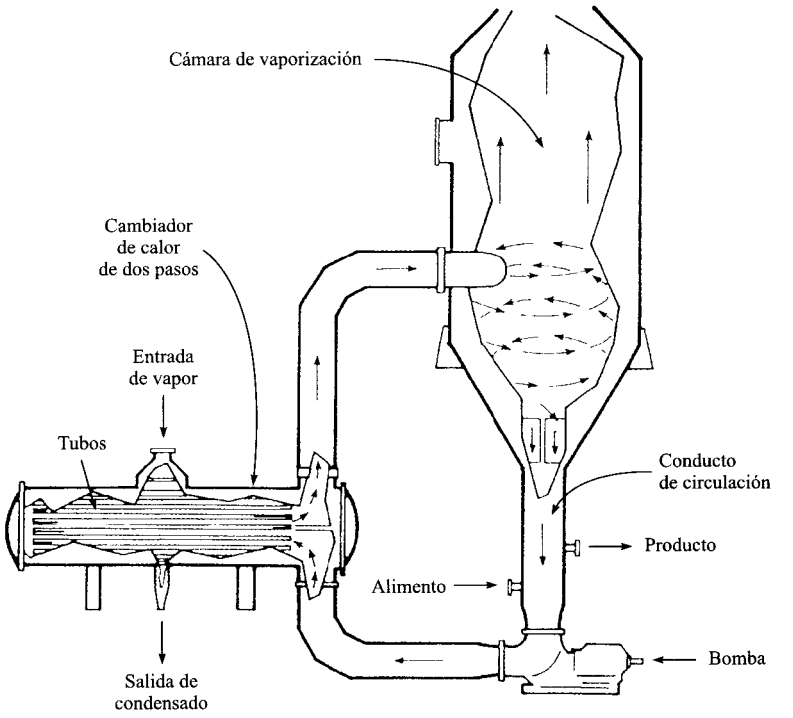


Figura 5.9. Evaporador de tubo horizontal y circulación forzada con entrada sumergida.

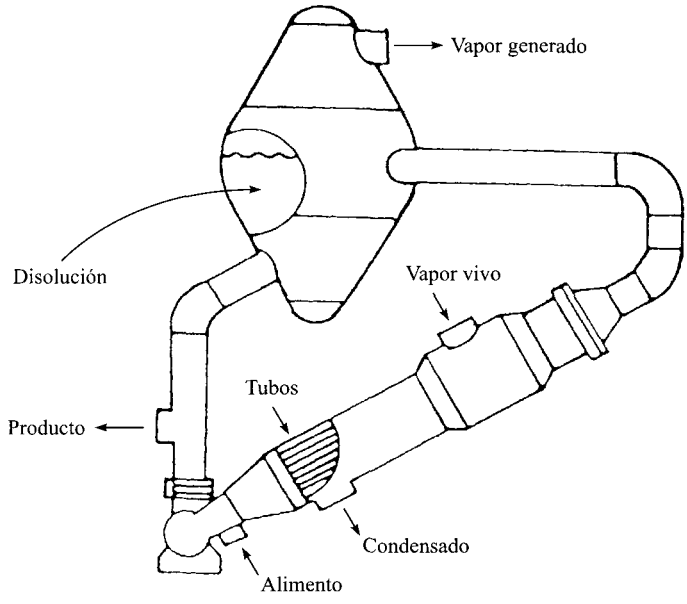


Figura 5.10. Evaporador de circulación forzada y tubo inclinado (minimiza la excesiva altura en grandes sistemas).

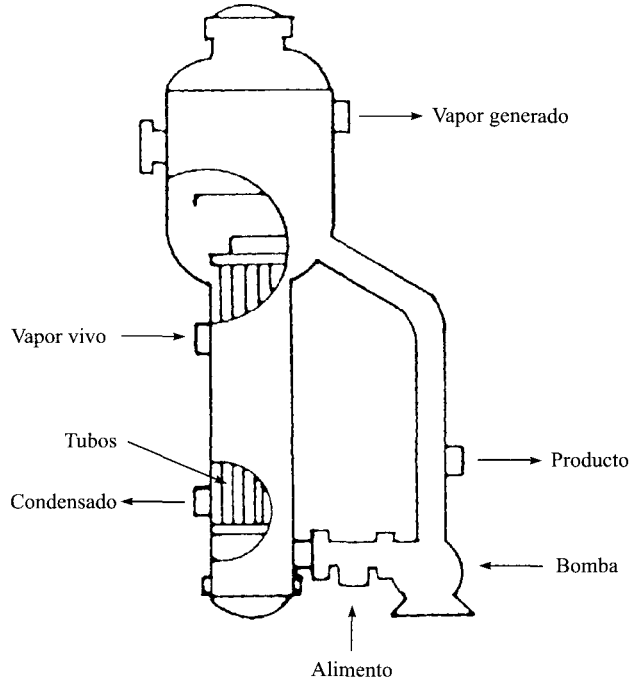


Figura 5.11. Evaporador de circulación forzada y película ascendente descendente.

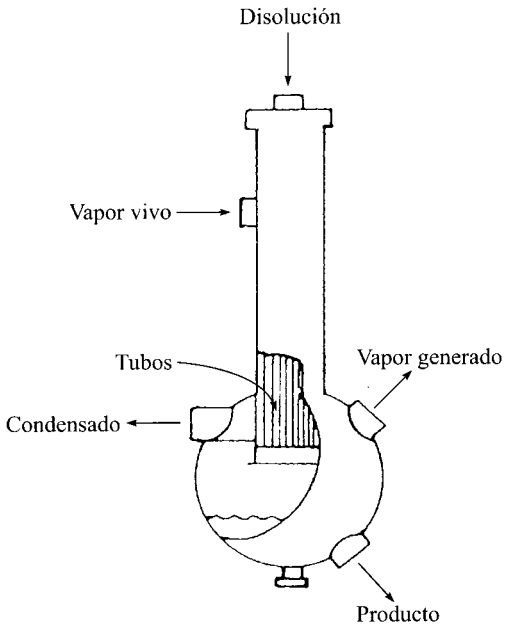


Figura 5.12. Evaporador de película descendente con cambiador de calor montado formando un todo.

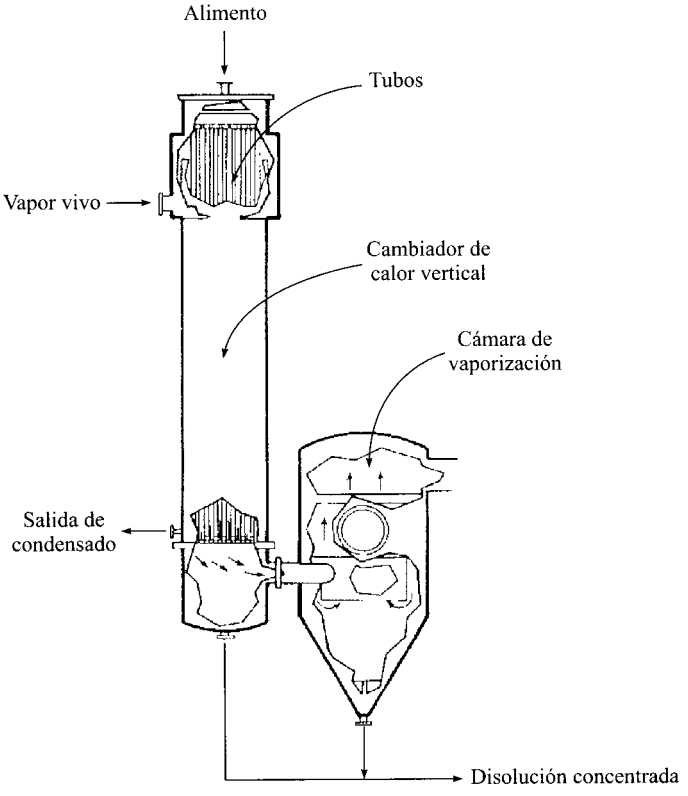


Figura 5.13. Evaporador de película descendente con cambiador de calor montado externamente.

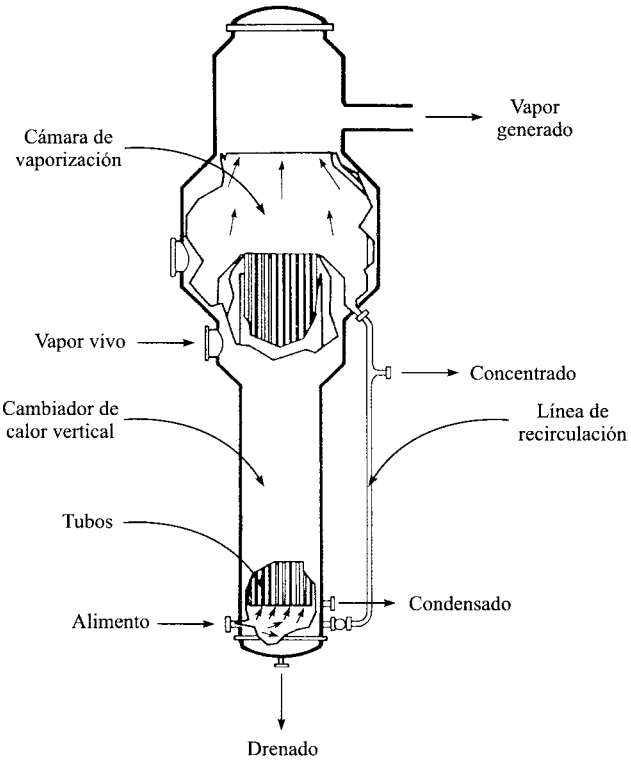


Figura 5.14. Evaporador de película ascendente y tubo vertical largo.

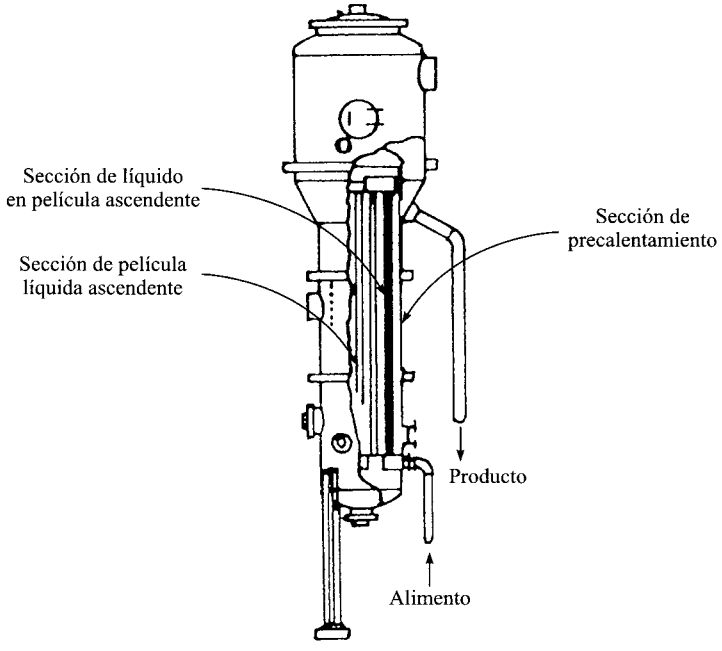


Figura 5.15. Evaporador con sección de precalentamiento y película ascendente-descendente.

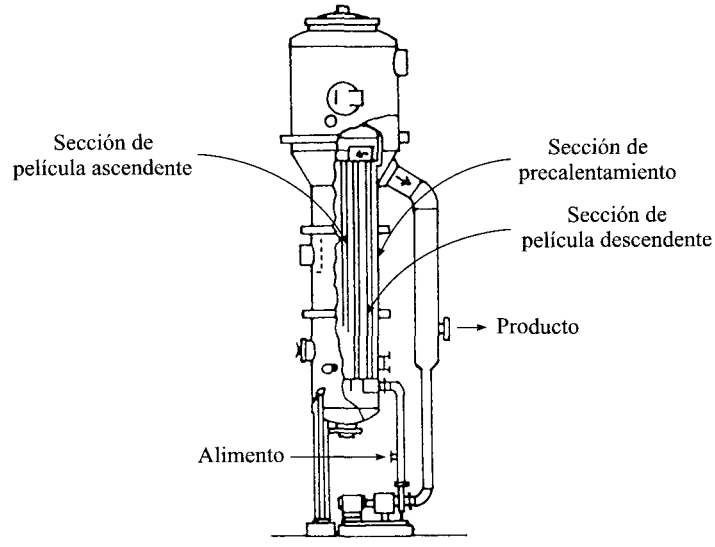


Figura 5.16. Evaporador con sección de precalentamiento y película ascendente-descendente con circulación forzada.

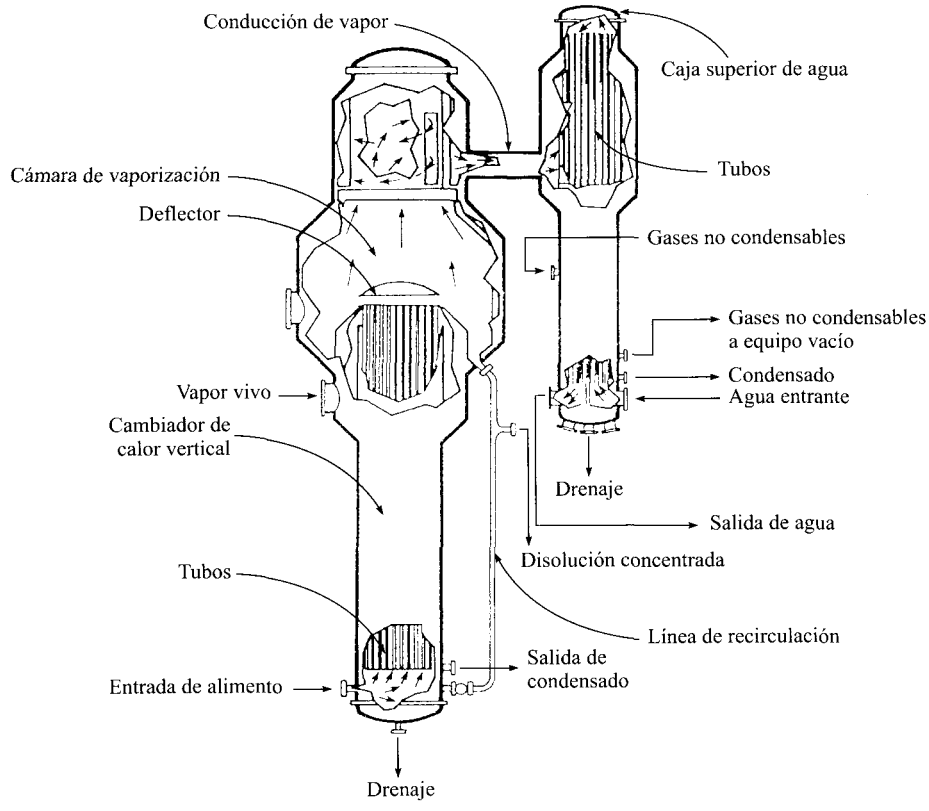


Figura 5.17. Evaporador de película ascendente con un condensador de superficie de tubo vertical.

5.7. Método de cálculo

Para desarrollar el método de cálculo en los evaporadores contamos con las siguientes ecuaciones derivadas de la aplicación de los balances de materia, energía y de transmisión de calor:

Balance de materia global:

$$W_0^L = W_1^L + W_1^V \qquad [5.1]$$

Balance de materia del componente volátil:

$$W_0^L \cdot c_0^L = W_1^L \cdot c_1^L + W_1^V \qquad [5.2]$$

Balance de entalpía:

$$W_0^S \cdot H_0^S + W_0^L \cdot h_0^L = W_1^C \cdot h_1^C + W_1^V \cdot H_1^V + W_1^L \cdot h_1^L \quad \therefore$$

$$\therefore \quad W_0^S(H_0^S - h_1^C) + W_0^L \cdot h_0^L = W_1^V \cdot H_1^V + W_1^L \cdot h_1^L \qquad [5.3]$$

Transmisión de calor:

$$Q = W_0^S(H_0^S - h_1^C) = -W_0^L \cdot h_0^L + W_1^V \cdot H_1^V + W_1^L \cdot h_1^L = U \cdot A \cdot \Delta T \qquad [5.5]$$

En un problema normal de diseño habrá que determinar el área para la transmisión de calor, utilizando la Ecuación [5.5] por lo que teniendo en cuenta las Ecuaciones [5.1] a [5.5] se habrá logrado la determinación de W_0^S, caudal de vapor de calefacción, y W_1^V, caudal de vapor generado y con W_0^S, Q, caudal de calor transmitido.

El problema inverso, en el que ya se disponga del evaporador y por consiguiente de su área A, nos permitirá calcular el coeficiente global de transmisión de calor U, para el sistema en experimentación.

EJEMPLO 5.1.

Un evaporador de simple efecto, se emplea para concentrar 3 kg/seg de una disolución de NaOH desde el 50% al 75% en peso de NaOH. Para la calefacción se emplea vapor a $4{,}8 \cdot 10^5$ Nw/m^2 absolutos (150,3 °C), y la presión de la zona de evaporación es de 100 mm Hg (51,6 °C). Experimentos de laboratorio indican que el coeficiente global de transmisión de calor aparente, será de 1,74 Kw/(m^2 °C). Calcular:

1) Caudal de vapor de calefacción en kg/seg.
2) Superficie de calefacción requerida.

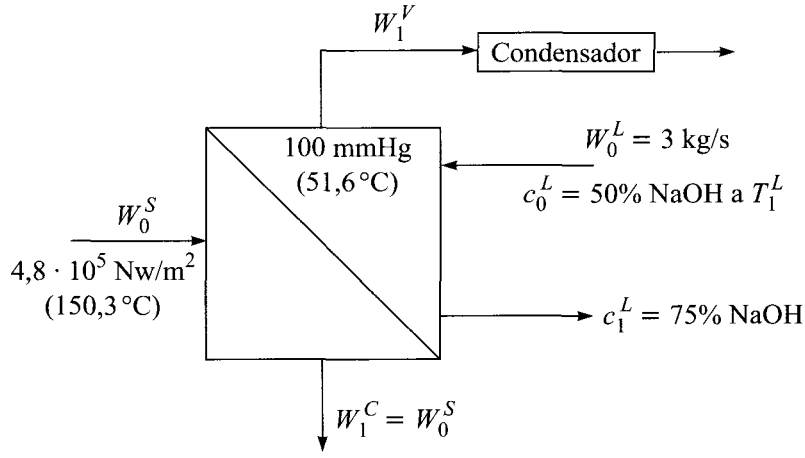
Datos:

Utilizar tablas de presión de vapor de agua.

Supóngase que la disolución diluida, entra en el evaporador a la temperatura de ebullición en la zona de evaporación, y que el condensado abandona el evaporador a su temperatura de condensación.

Ecuación de Regnault: r (Kcal/kg) = 606,5 − 0,695 · T (°C)

Solución:



Balance de materia:

	Sólido	Líquido	Total
Disolución entrante	1,5	1,5	3
Disolución saliente	1,5	0,5	2
Líquido evaporado		1	1

$$W_1^V = 1 \text{ kg/s}$$

Balance de energía; temperatura de referencia: T_1^L

$$W_0^S[r_{T_0^S} + (1)(T_0^S - T_1^L)] + 0 = W_0^S(1)(T_0^S - T_1^L) + 0 + W_1^V \cdot r_{100} \quad \therefore \quad W_0^S \cdot r_{T_0^S} = W_1^V \cdot r_{100}$$

Tablas de presión de vapor: $4{,}8 \cdot 10^5 \dfrac{\text{Nw}}{\text{m}^2} \rightarrow T_0^S = 150{,}3\,^\circ\text{C}$

$$100 \text{ mmHg} \rightarrow T_1^V = 51{,}6\,^\circ\text{C} = T_1^L$$

Ecuación de Regnault: $r\left(\dfrac{\text{Kcal}}{\text{kg}}\right) = 606{,}5 - 0{,}695 \cdot t(^\circ\text{C})$

$$r_{4,9} = 606{,}5 - 0{,}695(150{,}3) = 503{,}5 \frac{\text{Kcal}}{\text{kg}} \quad \therefore \quad 503{,}5 \cdot 4{,}18 \cdot 10^3 = 2104 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

$$r_{100} = 606{,}5 - 0{,}695(51{,}6) = 571{,}2 \frac{\text{Kcal}}{\text{kg}} \quad \therefore \quad 571{,}2 \cdot 4{,}18 \cdot 10^3 = 2387 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

$$W_0^S \cdot 2104 \cdot 10^3 = (1)(2387 \cdot 10^3) \quad \therefore \quad W_0^S = 1{,}134 \frac{\text{kgH}_2\text{O}(v)}{s}$$

$$Q = U_{ap} \cdot A \cdot \Delta T_{ap} \quad ; \quad \Delta T_{ap} = T_0^S - T_1^L = 150{,}3 - 51{,}6 = 98{,}7\,^\circ\text{C}$$

$$Q = W_0^S r_{4,8} = (1{,}134)(2104 \cdot 10^3) = 2386 \cdot 10^3 \text{ wat.} \quad \therefore \quad 2386 \text{ Kw}$$

$$2386 = (1{,}74) \cdot A \cdot (98{,}7) \quad \therefore \quad A = 14 \text{ m}^2$$

EJEMPLO 5.2.

Un evaporador de simple efecto, se emplea para concentrar 4 kg/seg de una disolución de BrNa desde 10% a 50% en peso. La presión en la zona de evaporación se mantiene, mediante un sistema condensador-bomba de vacío, a 150 mmHg.

Experimentos sobre la variación del coeficiente global de transmisión de calor con la temperatura dan los siguientes resultados:

Δt (°C)	6	14	28	42	45	50	56	61	70
$U\left(\frac{\text{Kw}}{\text{m}^2\,^\circ\text{C}}\right)$	0,726	1,393	2,090	2,264	2,322	2,264	1,161	0,290	0,041

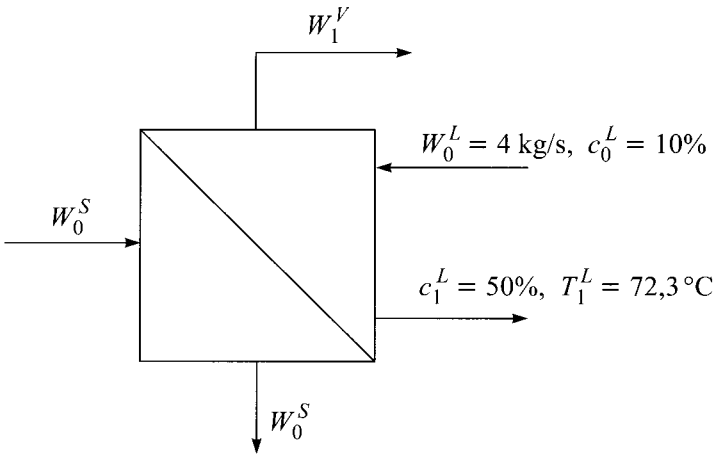
a) Determinar el área mínima requerida.
b) Para el caso a) ¿qué presión deberá tener el vapor de calefacción?
c) Caudal de vapor en kg/seg.

Datos:

Temperatura de ebullición de la disolución de BrNa, a la presión de 150 mmHg, igual a 72,3 °C.

Supóngase que el condensado abandona el evaporador a su temperatura de ebullición y que la disolución diluida entra a la temperatura de ebullición de la cámara de evaporación.

Solución:



Balance de materia:

	Sólido	Líquido	Total
Disolución entrante	0,4	3,6	4,0
Disolución saliente	0,4	0,4	0,8
Líquido evaporado		3,2	3,2

$W_1^V = 3{,}2$

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T \quad \therefore \quad A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T} \rightarrow A_{\text{mín}} = \frac{Q}{(U \cdot \Delta T)_{\text{máx}}}$$

Construimos la siguiente tabla:

ΔT (°C)	6	14	28	42	45	50	56	61	70
$U\left(\frac{\text{Kw}}{\text{m}^2\,^\circ\text{C}}\right)$	0,726	1,393	2,090	2,264	2,322	2,264	1,161	0,290	0,041
$U\Delta T$ (Kw/m^2)	4,35	19,50	58,52	···	···	113,20	···	17,69	2,87

$$Q = W_0^S \cdot r_{P_0^S} = W_1^V r_{150}$$

Tablas de vapor: $P_1^V = 150$ mmHg $\rightarrow T_1^V = 60{,}1\,^\circ$C

$$r_{150} = 606{,}5 - 0{,}695(60{,}1) = 565{,}8\ \frac{\text{Kcal}}{\text{kg}} \quad \therefore \quad 2365 \cdot 10^3\ \frac{\text{Jul}}{\text{kg}}$$

$$Q = (3{,}2)(2365 \cdot 10^3) = 7568 \cdot 10^3 \text{ wat} \quad \therefore \quad 7568 \text{ Kw}$$

$$A_{\text{mín}} = \frac{Q}{(U\Delta T)_{\text{máx}}} = \frac{7568}{113{,}20} = 66{,}8 \text{ m}^2$$

$\Delta T = 50\,^\circ$C

$$\Delta T = T_0^S - T_1^L = T_0^S - 72{,}3 = 50 \quad \therefore \quad T_0^S = 122{,}3\,^\circ\text{C}$$

De las tablas de vapor: $P_0^S = 2{,}17\ \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \quad \therefore \quad 21{,}3 \cdot 10^4\ \frac{\text{Nw}}{\text{m}^2}$

Balance de energía:

Temperatura de referencia: $T_1^L = 72{,}3\,^\circ$C

$$\left.\begin{aligned} &W_0^S r_{P_0^S} = W_1^V r_{150} = 7568 \text{ Kw} \\ &r_{P_0^S} = 606{,}5 - 0{,}695(122{,}3) = 526{,}1\ \frac{\text{Kcal}}{\text{kg}} \quad \therefore \quad 2199 \cdot 10^3\ \frac{\text{J}}{\text{kg}} \end{aligned}\right\}$$

$$W_0^S \cdot 2199 \cdot 10^3 = 7568 \cdot 10^3 \quad \therefore \quad W_0^S = 3{,}44\ \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

EJEMPLO 5.3.

Se desea concentrar 5000 kg/h de aguas residuales conteniendo 2% en peso de sólidos hasta 50% en un evaporador de simple efecto. Como agente de calefacción se utiliza vapor de agua a 1,5 kg/cm^2 absolutos (temperatura de condensación 112 °C). En la cámara de ebullición de la disolución reina una presión tal que la disolución hierve a 55 °C. La disolución diluida entra a 30 °C y su calor específico es 1. El condensado del vapor abandona el efecto a su temperatura de condensación y la disolución concentrada a su temperatura de ebullición.

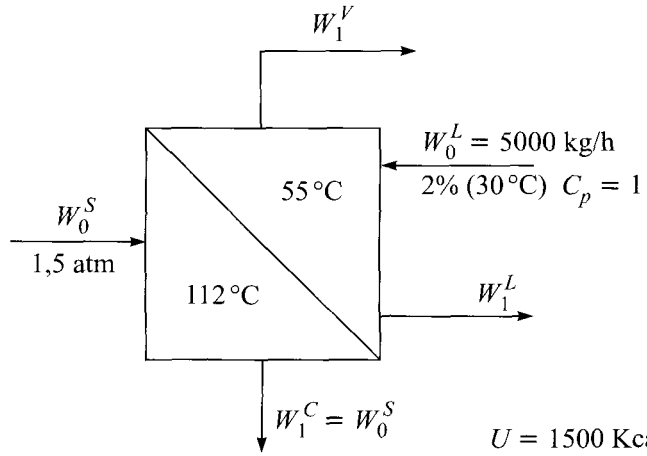
Calcular los kilogramos de vapor necesarios y el área del evaporador. Ecuación de Regnault para la evaporación de agua: $r = 606{,}5 - 0{,}695 \cdot T$.

r = Kcal/kg

T = °C

U = 1500 Kcal/h · m^2 · °C

Solución:



Balance de materia:

	Sólido	Líquido	Total
Disolución entrante	100	4900	5000
Disolución saliente	100	100	200
Líquido evaporado		4800	4800

$W_1^V = 4800$

Balance de energía:

Temperatura de referencia: 55 °C

$$W_0^S[(528{,}7) + (1)(112 - 55)] + (5000)(1)(30 - 55) =$$

$$= W_0^S(1)(112 - 55) + W_1^L C_P(55 - 55) + 4800[(568{,}3) + (1)(55 - 55)]$$

Nota:

$$r_{112} = 606{,}5 - 0{,}695(112) = 528{,}7 \text{ Kcal/kg}$$

$$r_{55} = 606{,}5 - 0{,}695(55) = 568{,}3 \text{ Kcal/kg}$$

$$\therefore \quad W_0^S \cdot 528{,}7 = 125\,000 + 2\,727\,840 = 2\,852\,840 \quad \therefore \quad W_0^S = 5396 \frac{\text{kg}}{h}$$

Ecuación de transmisión de calor:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T \quad \therefore \quad W_0^S \cdot r_0^S = 2\,852\,840 = (1500)A(112 - 55) \quad \therefore \quad A = 33{,}4 \text{ m}^2$$

5.8. Sistemas de múltiple efecto

El principio en que se fundamenta el sistema de múltiple efecto es el siguiente: El vapor que se genera en un efecto se utiliza como vapor de calefacción para el siguiente efecto.

Teniendo en cuenta el tipo de circulación, el sistema de múltiple efecto se puede organizar de la forma siguiente: a) en paralelo o co-corriente; b) en contracorriente; c) con alimentación independiente; y d) mixto.

En el caso a) las corrientes de vapores generadas siguen la misma dirección que las correspondientes de líquidos alimentados a los respectivos evaporadores.

En el caso b) las corrientes de vapores generados siguen dirección contraria.

En el caso c) cada evaporador se alimenta independientemente.

El caso d) participa tanto del caso a) como del b).

En la Figura 5.18 se representa de forma esquematizada los casos a), b) y c).

Al verificarse siempre que $T_1^L > T_2^L > T_3^L > \cdots > T_n^L$ se tiene que:

En el caso a) de circulación en paralelo no se requerirían bombas para el movimiento de la disolución concentrada saliente del primer efecto, W_1^L, que va al segundo efecto, y así sucesivamente hasta llegar al último efecto. No obstante es muy posible que se requiera una bomba para introducir la corriente de alimento, W_0^L en el primer efecto y también habría que colocar una bomba para sacar la disolución concentrada en el último efecto, por razones evidentes.

En el caso b) de circulación en contracorriente se requerirían bombas para el movimiento de la disolución concentrada saliente del efecto n, que va al correspondiente $n - 1$, y así sucesivamente hasta llegar al primer efecto. La entrada del alimento en el último efecto, normalmente no requerirá de una bomba así como tampoco la salida de la disolución concentrada producto en el primer efecto.

La circulación con alimentación independiente da las opciones de utilizar la misma disolución a concentrar obteniendo corrientes productos de diferente concentración o, distintas, una diferente para cada uno de los efectos.

Por otra parte, la circulación en paralelo sería adecuada para las disoluciones que al concentrarse no incrementen excesivamente su viscosidad, lo que podría dificultar el flujo, y también para aquellas disoluciones que no tengan problemas de cristalización de hidratos a menor temperatura.

Recíprocamente, la circulación en contracorriente permitiría operar con disoluciones que al concentrarse incrementen su viscosidad ya que las mismas fluyen en el sentido de un incremento de temperatura que la aminoraría.

5.8.1. Análisis simplificado del sistema de múltiple efecto

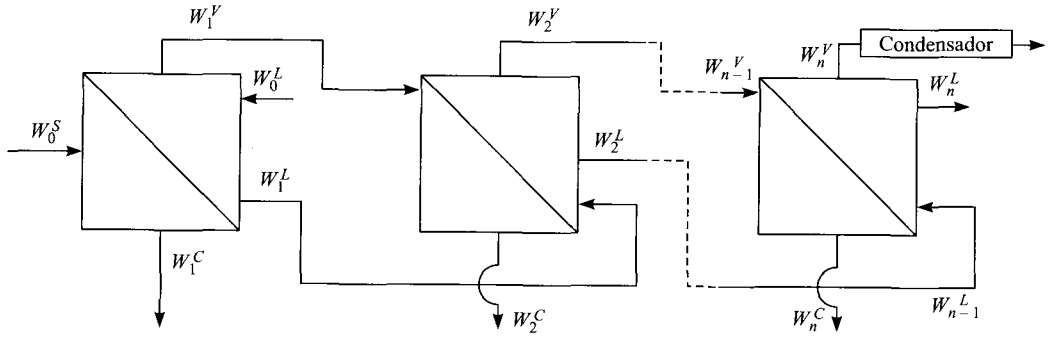
La justificación de la utilización de efectos de igual área de transmisión de calor en el sistema de múltiple efecto, se puede realizar mediante el análisis que a continuación se desarrolla.

Tomando como hipótesis simplificativa, la consideración de nula elevación de puntos de ebullición, tenemos como consecuencia las siguientes relaciones:

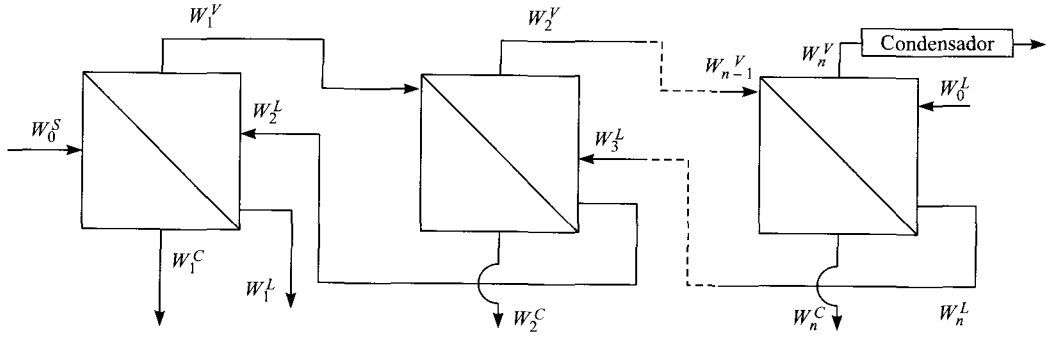
$$U_1 = U_2 = \cdots = U_i = \cdots = U_n \qquad [5.10]$$

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \cdots = \lambda_i = \cdots = \lambda_n \qquad [5.11]$$

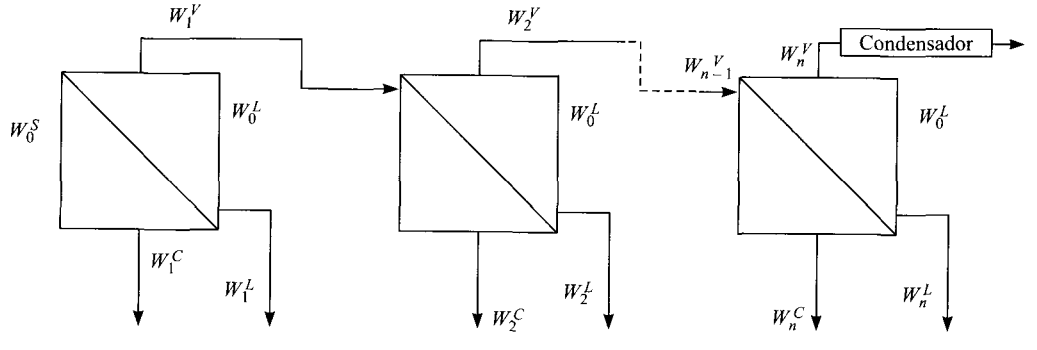
$$Q_1 = Q_2 = \cdots = Q_i = \cdots = Q_n \qquad [5.12]$$



a) Circulación en paralelo



b) Circulación en contracorriente



c) Alimentación independiente

Figura 5.18. Esquemas simplificados para sistemas de múltiple efecto: a) Circulación en paralelo; b) Circulación en contracorriente; c) Con alimentación independiente.

$$\therefore \quad W_0^S\lambda = W_1^V\lambda = \cdots = W_i^V\lambda = \cdots = W_n^V\lambda \quad \Rightarrow \qquad [5.13]$$

$$\Rightarrow \quad W_0^S = W_1^V = \cdots = W_i^V = \cdots = W_n^V \qquad [5.14]$$

donde:

$U_1, U_2, ..., U_i, ..., U_n$ = Son los coeficientes globales de transmisión de calor para los efectos 1, 2, ..., i, ..., n, respectivamente.

$\lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_i, ..., \lambda_n$ = Son los calores de cambio de estado para los líquidos en los efectos 1, 2, ..., *i*, ..., *n*, respectivamente.

λ = Valor único del calor de cambio de estado para cualquier evaporador.

$Q_1, Q_2, ..., Q_i, ..., Q_n$ = Son los caudales de calor transmitidos en los efectos 1, 2, ..., *i*, ..., *n*, respectivamente.

$W_0^S, W_1^V, W_i^V, W_n^V$ = Son los caudales de vapor de calefacción: vivo y generado en los efectos: 1, 2, ..., *i*, ..., *n*, respectivamente.

Es decir, al estar evaporando teóricamente el disolvente de la disolución a evaporar se tienen que cumplir las Ecuaciones [5.10], [5.11] y [5.12]. Por otra parte al aprovecharse el calor de cambio de estado vapor-líquido para la transmisión de calor en el evaporador, se tiene que cumplir la Ecuación [5.13] y por consiguiente la Ecuación [5.14].

Representando por *f*, la fracción de líquido respecto al alimento, que deja el efecto, se tiene:

$$W_0^S = L_0 - L_0 \cdot f_1 = L_0(f_1 - f_2) = \cdots = L_0(f_1 - f_2) = \cdots = \\ = L_0(f_{i-1} - f_i) = \cdots = L_0(f_{n-1} - f_n) \qquad [5.15]$$

donde:

$f_1, f_2, ..., f_i, ..., f_n$ = Son las correspondientes fracciones de líquido respecto al alimento que deja el efecto 1, 2, ..., *i*, ..., *n*, respectivamente.

L_0 = Es el caudal de disolvente entrante a evaporar.

O bien:

$$\frac{W_0^S}{L_0} = 1 - f_1 = f_1 - f_2 = \cdots = f_{i-1} - f_i = \cdots = f_{n-1} - f_n \qquad [5.16]$$

Sumando miembro a miembro:

$$\therefore \quad n\left(\frac{W_0^S}{L_0}\right) = n(f_{i-1} - f_i) = 1 - f_n \quad \therefore \quad f_{i-1} - f_i = \frac{1 - f_n}{n} \qquad [5.17]$$

$$\frac{W_0^S}{L_0} = f_{i-1} - f_i = \frac{1 - f_n}{n} \quad \therefore \quad W_0^S = L_0 \frac{1 - f_n}{n} \qquad [5.18]$$

Es decir, la Ecuación [5.18] nos dice que el caudal de vapor vivo necesario para la evaporación es directamente proporcional al caudal de disolvente entrante a evaporar, y a la diferencia $(1 - f_n)$, así como también inversamente proporcional al número de efectos, cosa lógica a todas luces.

Aplicando la Ecuación de transmisión de calor a cada uno de los efectos se tienen las siguientes ecuaciones:

$$Q_1 = \lambda L_0(1 - f_1) = U \cdot A_1 \cdot (T_0^S - T_1^L) \quad \therefore \quad \frac{\lambda(1 - f_1)L_0}{U} \frac{1}{A_1} = T_0^S - T_1^L \qquad [5.19]$$

$$Q_2 = \lambda L_0(f_1 - f_2) = U \cdot A_2 \cdot (T_1^L - T_2^L) \quad \therefore \quad \frac{\lambda(f_1 - f_2)L_0}{U} \frac{1}{A_2} = T_1^L - T_2^L \qquad [5.20]$$

.....

$$Q_i = \lambda L_0(f_{i-1} - f_i) = U \cdot A_i(T^L_{i-1} - T^L_i) \quad \therefore \quad \frac{\lambda(f_{i-1} - f_i)L_0}{U}\frac{1}{A_i} = T^L_{i-1} - T^L_i \qquad [5.21]$$

.....

$$Q_n = \lambda L_0(f_{n-1} - f_n) = U \cdot A_n(T^L_{n-1} - T^L_n) \quad \therefore \quad \frac{\lambda(f_{n-1} - f_n)L_0}{U}\frac{1}{A_n} = T^L_{n-1} - T^L_n \qquad [5.22]$$

5.8.1.1. Área de cada efecto

Consideremos la optimización económica del sistema instalado:

$$\text{Costo del sistema instalado} = K(A_1^m + \cdots + A_n^m) \qquad [5.23]$$

donde:

K = Es una constante de costo característico del material utilizado para la construcción del evaporador.

m = Un parámetro también de costo que tendrá en cuenta la mecanización que haya sufrido la superficie del evaporador.

Ecuación de restricción:

Se obtiene sumando miembro a miembro las Ecuaciones [5.19] a [5.22] en su forma transformada, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$\frac{L_0(1 - f_n)\lambda}{nU}\left[\frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_2} + \cdots + \frac{1}{A_n}\right] = T^S_0 - T^L_n \quad \therefore \quad \frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_2} + \cdots + \frac{1}{A_n} = \frac{(T^S_0 - T_n)nU}{L_0 \cdot (1 - f_n)\lambda} \qquad [5.24]$$

Para la optimación del sistema se define la siguiente función G:

$$G = K(A_1^m + \cdots + A_n^m) + \Lambda\left[\frac{1}{A_1} + \cdots + \frac{1}{A_n} - \frac{U(T^S_0 - T^L_n)n}{\lambda L_0(1 - f_n)}\right] \qquad [5.25]$$

donde:

Λ = Es un parámetro de ponderación de la restricción.

Pasamos a optimizar [5.25] mediante la técnica de los multiplicadores de Lagrange:

$$\frac{\partial G}{\partial A_1} = mK \cdot A_1^{m-1} - \Lambda \cdot A_1^{-2} = 0 \quad \therefore \quad mK \cdot A_1^{m+1} = \Lambda \quad \therefore \quad A_1^{m+1} = \frac{\Lambda}{mK} \qquad [5.26]$$

$$\frac{\partial G}{\partial A_2} = mK \cdot A_2^{m-1} - \Lambda \cdot A_2^{-2} = 0 \quad \therefore \quad mK \cdot A_2^{m+1} = \Lambda \quad \therefore \quad A_2^{m+1} = \frac{\Lambda}{mK} \qquad [5.27]$$

.....

$$\frac{\partial G}{\partial A_n} = mK \cdot A_n^{m-1} - \Lambda \cdot A_n^{-2} = 0 \quad \therefore \quad mK \cdot A_n^{m+1} = \Lambda \quad \therefore \quad A_n^{m+1} = \frac{\Lambda}{mK} \qquad [5.28]$$

Por lo que se llega a:

$$A_1 = A_2 = \cdots = A_i = \cdots = A_n \qquad [5.29]$$

Cuyo valor viene dado por:

$$\frac{1}{A_1} + \cdots + \frac{1}{A_n} = \frac{n}{A_n} = \frac{U(T_0^S - T_n^L)n}{\lambda L_0(1 - f_n)} \quad \therefore \quad A_n = \frac{\lambda L_0(1 - f_n)}{U(T_0^S - T_n^L)} \qquad [5.30]$$

Es decir, el área de un efecto del sistema de evaporación de múltiple efecto es directamente proporcional al valor del calor latente, λ, para el disolvente a evaporar, al caudal, L_0, de disolvente entrante al sistema de evaporación; al grado de concentración alcanzado $(1 - f_n)$ así como también inversamente proporcional al coeficiente global de transmisión de calor para el evaporador y a la diferencia de temperaturas $(T_0^S - T_n^L)$.

5.8.1.2. Número óptimo de efectos

La optimización económica del sistema nos lleva a considerar:

$$\text{Costo vapor} = BW_0^S = B\,\frac{L_0(1 - f_n)}{n} \qquad [5.31]$$

donde B es el precio unitario del vapor.

$$\text{Cargas fijas} = K\left[\frac{\lambda L_0(1 - f_n)}{U(T_0^S - T_n^L)}\right]^m \cdot n \qquad [5.32]$$

$$\text{Coste total} = B\,\frac{L_0(1 - f_n)}{n} + K\left[\frac{\lambda L_0(1 - f_n)}{U(T_0^S - T_n^L)}\right]^m \cdot n \qquad [5.33]$$

Que puede escribirse en la forma:

$$\text{Coste total} = \frac{K_1}{n} + K_2 \cdot n \qquad [5.34]$$

La optimización de la función de coste total dada por la Ecuación [5.34], es simple y por tan repetida en la Ingeniería Química, damos la solución directamente, que nos lleva a la determinación del número óptimo de efectos dados por las siguientes expresiones:

$$n_{\text{óptimo}} = \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{1/2} = \left[\frac{BL_0(1 - f_n)[U(T_0^S - T_n^L)]^m}{K[\lambda L_0(1 - f_n)]^m}\right]^{1/2} \quad \therefore \qquad [5.35]$$

$$\therefore \quad n_{\text{óptimo}} = \left\{\frac{B}{K}[L_0(1 - f_n)]\left[\frac{U(T_0^S - T_n^L)}{L_0(1 - f_n)\lambda}\right]^m\right\}^{1/2} \quad \therefore \qquad [5.36]$$

$$\therefore \quad n_{\text{óptimo}} = \left\{\frac{B}{K}[L_0(1 - f_n)]^{1-m}\left[\frac{U(T_0^S - T_n^L)}{\lambda}\right]^m\right\}^{1/2} \qquad [5.37]$$

Evidentemente proporcional a la raíz cuadrada de la razón de coeficientes B/K, del caudal de disolvente a evaporar L_0, y del coeficiente global de transmisión de calor; a la potencia $(1 - m)/2$ del grado de concentración alcanzado, a la potencia $m/2$ del incremento de temperatura total alcanzado para el sistema e inversamente proporcional a la raíz cuadrada del calor de cambio de estado λ.

5.8.2. Análisis real del sistema de múltiple efecto

Admitiendo la igualdad de áreas de transmisión de calor en cada efecto del sistema de múltiple efecto, el análisis real de un sistema de múltiple efecto tendrá en cuenta el número de ecuaciones e incógnitas que estarán involucradas en el mismo.

Disponemos de las siguientes ecuaciones e incógnitas:

Ecuaciones: $2n + 1$

Incógnitas: $W_0^S \;;\; W_1^V, ..., W_n^V \;;\; T_1, ..., T_{n-1} \;;\; A$

Un método de resolución sería el que tiene en cuenta las siguientes etapas:

— Balance de materia.
— Distribución aproximada de temperaturas.
— Balance de entalpía.
— Resolución del sistema resultante.
— Ecuaciones de transmisión de calor.
— Si $A_i \neq A_j$, considerar nueva distribución de temperaturas repitiendo el ciclo hasta igualdad de áreas.

Distribución aproximada de temperaturas:
Teniendo en cuenta que se verifica:

$$Q_1 \cong Q_2 \cong Q_3 \cong \cdots \cong Q_n \quad \therefore \tag{5.37}$$

$$\therefore \quad U_1 A_1 \Delta T_1 \cong U_2 A_2 \Delta T_2 \cong \cdots \cong U_n A_n \Delta T_n \quad \therefore \tag{5.38}$$

Podemos escribir:

$$\therefore \quad \frac{\Delta T_1}{\frac{1}{U_1}} \cong \frac{\Delta T_2}{\frac{1}{U_2}} \cong \cdots \cong \frac{\Delta T_n}{\frac{1}{U_n}} = \frac{\sum_1^n \Delta T_i}{\sum_1^n \frac{1}{U_i}} = \frac{T_0^S - T_n^L}{\sum_1^n \frac{1}{U_i}} \tag{5.39}$$

Ecuación [5.39] que nos permite hacer una distribución aproximada de temperaturas sobre la que nos fundamentaremos para la realización de los correspondientes balances entálpicos.

El nuevo incremento de temperatura $\Delta T_i'$ vendría dado por la expresión:

$$\Delta T_i' = \frac{A_i}{\frac{1}{n}\sum_i^n A_i} \cdot \Delta T_i \tag{5.40}$$

El procedimiento se continuará como sigue:

— Nueva distribución aproximada de temperaturas.
— Nuevo balance entálpico.
— Resolución del sistema resultante (ecuaciones, de balance de materia y entálpico).
— Nueva aplicación de las ecuaciones de transmisión de calor.
— Nueva comparación de las áreas obtenidas.

Si $A_i \neq A_j$, considerar una nueva distribución de temperaturas repitiendo el ciclo hasta la igualdad de áreas (o que la diferencia entre las mismas sea menor que una cantidad prefijada).

EJEMPLO 5.4.

Se desea proyectar un sistema de doble efecto con circulación en contracorriente de líquido y vapor, para concentrar continuamente 3 kg/s de una disolución coloidal (elevación del punto de ebullición despreciable a todas las concentraciones), desde una concentración del 2% hasta el 20% de soluto en peso. La temperatura de la disolución original es de 21 °C, y el vapor de agua saturado de que se dispone para la calefacción del primer efecto, condensa a 104 °C. El vacío que puede alcanzarse en el segundo efecto es tal que la disolución hervirá a 49 °C.

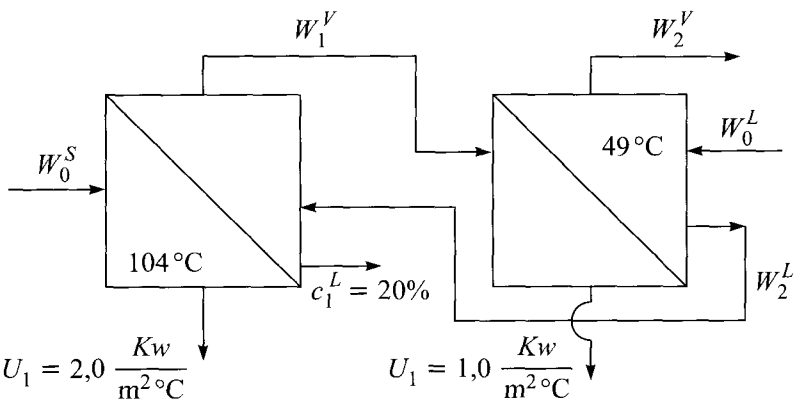
El condensado de las cámaras de calefacción de cada efecto se extrae directamente del sistema a la temperatura de condensación. Haciendo uso de los datos e hipótesis que se indican a continuación, calcular:

a) Kilogramos de vapor de calefacción consumidos por segundo.
b) Temperatura de ebullición de la disolución del primer efecto.
c) Metros cuadrados de superficie de calefacción en cada efecto.
d) Kilogramos de agua evaporados por segundo en cada efecto.

Datos y notas:

Las superficies de calefacción son iguales en ambos efectos, y son despreciables las pérdidas de calor hacia los alrededores. La capacidad calorífica de las disoluciones a todas las concentraciones puede considerarse igual a la del agua encontrada en dichas disoluciones. Considérese que los coeficientes globales de transmisión de calor en cada efecto son: 2,0 y 1,0 Kw/m^2 °C, respectivamente para el primer y segundo efecto.

Solución:



$$W_0^L = 3 \text{ kg/s}, \quad c_0^L = 2\%$$

$$T_0^L = 21\,°C$$

Balance de materia:

	Soluto	Disolvente	Total
Disolución entrante	0,06	2,94	3,00
Disolución saliente	0,06	0,24	0,30
Líquido evaporado		2,70	2,70

$$W_1^V + W_2^V = 2{,}70 \text{ kg/s} \qquad (1)$$

Distribución aproximada de temperaturas:

$$\frac{\Delta T_1}{\frac{1}{U_1}} = \frac{\Delta T_2}{\frac{1}{U_2}} = \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{\frac{1}{U_1} + \frac{1}{U_2}} = \frac{104 - 49}{\left(\frac{1}{2{,}0}\right) + \left(\frac{1}{1{,}0}\right)} = \frac{\Delta T_1}{\left(\frac{1}{2{,}0}\right)} = \frac{\Delta T_2}{\left(\frac{1}{1{,}0}\right)}$$

$$\begin{cases} \Delta T_1 = 18{,}5\,^{\circ}\text{C} \\ \Delta T_2 = \underline{36{,}7\,^{\circ}\text{C}} \\ \qquad\quad 55{,}0\,^{\circ}\text{C} \end{cases}$$

Vapor de calefacción primer efecto ..... 104 °C ..... 536 $\frac{\text{Kcal}}{\text{kg}}$ ..... $2240 \cdot 10^3$ J/kg

$\underline{\Delta T_1\ 18{,}3}$

Temperatura ebullición líquido primer efecto ..... 85,7 °C .... $2286 \cdot 10^3$ J/kg

$\underline{\Delta T_2\ 36{,}7}$

Temperatura ebullición líquida segundo efecto ..... 49,0 °C .... $2393 \cdot 10^3$ J/kg

Balance de entalpía:

Primer efecto. Temperatura de referencia: 85,7 °C

$$[W_0^S(2240 \cdot 10^3) + W_0^S(4{,}18 \cdot 10^3)(104 - 85{,}7)] + (2{,}94 - W_2^V)(4{,}18 \cdot 10^3)(49 - 85{,}7) =$$
$$= W_0^S(4{,}18 \cdot 10^3)(104 - 85{,}7) + W_1^V(2286 \cdot 10^3) + (2{,}94 - W_1^V - W_2^V)(4{,}18 \cdot 10^3)(85{,}7 - 85{,}7)$$
$$\therefore \quad W_0^S(2240 \cdot 10^3) = (2{,}94 - W_2^V)(4{,}18 \cdot 10^3)(85{,}7 - 49) + W_1^V(2286 \cdot 10^3) \qquad (2)$$

Segundo efecto. Temperatura de referencia: 49 °C

$$W_1^V(2286 \cdot 10^3) = (2{,}94)(4{,}18 \cdot 10^3)(49 - 21) + W_2^V(2393 \cdot 10^3) \qquad (3)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (1), (2) y (3), se llega a:

$$W_1^V = 1{,}424\ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad ; \quad W_2^V = 1{,}216\ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad ; \quad W_0^S = 1{,}574\ \frac{\text{kg}}{s}$$

Ecuaciones de transmisión de calor:

$$Q_1 = U_1 A_1 \Delta T_1 \quad \therefore \quad (1{,}574)(2240 \cdot 10^3) = (2{,}0 \cdot 10^3) A_1 (18{,}3) \quad \therefore$$
$$\therefore \quad A_1 = 96{,}1\ \text{m}^2$$

$$Q_2 = U_2 A_2 \Delta T_2 \quad \therefore \quad (1{,}424)(2286 \cdot 10^3) = (1{,}0 \cdot 10^3) A_2 (36{,}7) \quad \therefore$$
$$\therefore \quad A_2 = 88{,}4\ \text{m}^2$$

$$\bar{A} = \frac{96{,}1 + 88{,}4}{2} = 92{,}25\ \text{m}^2$$

Nuevos incrementos de temperatura:

$$\left.\begin{aligned} \Delta T'_1 &= 18{,}3\,\frac{96{,}1}{92{,}25} = 19{,}3\,^{\circ}\mathrm{C} \\ \Delta T'_2 &= 36{,}7\,\frac{88{,}4}{92{,}25} = 35{,}7\,^{\circ}\mathrm{C} \\ &\qquad\qquad\quad 55{,}0\,^{\circ}\mathrm{C} \end{aligned}\right\}$$

Repitiéndose, se llegaría a:

$$W_1^V = 1{,}412\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{s}} \quad ; \quad W_2^V = 1{,}228\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{s}} \quad ; \quad W_0^S = 1{,}595\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{s}}$$

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= 92{,}5\ \mathrm{m}^2 \\ A_2 &= 90{,}4\ \mathrm{m}^2 \end{aligned}\right\} \quad \bar{A} = 91{,}5\ \mathrm{m}^2$$

Resultados que se dan por buenos.

EJEMPLO 5.5.

Debe concentrarse una disolución acuosa de un sólido, desde 4% a 50% de sólidos en un evaporador de doble efecto con circulación directa. El caudal de alimentación es de 20 Tm/h y se precalienta a la temperatura de ebullición del efecto en el que se introduce. Se dispone de vapor de calefacción para el primer efecto a una presión absoluta de 1,46 kg/cm^2 (temperatura de condensación = 110 °C) y el condensador final funciona a una presión absoluta de 0,126 kg/cm^2 (temperatura de condensación del vapor de agua = 50 °C).

Calcúlese el área de la superficie calefactora en cada efecto, el consumo horario de vapor de calefacción y el *rendimiento:*

$$\frac{\text{Kilogramos de vapor producidos}}{\text{Kilogramos de vapor de calefacción}}$$

Datos:

La elevación del punto de ebullición en el primer efecto es 3 °C y 4 °C en el segundo.

Supóngase:

— Que todos los condensados abandonan los efectos a su temperatura de condensación.
— Que los coeficientes globales de transmisión de calor son U_1 = 1950 Kcal/h · m^2 · °C en el primer efecto y U_2 = 1700 Kcal/h · m^2 · °C en el segundo.
— Que la capacidad calorífica de la solución para una concentración determinada es igual a la del agua que contiene a esa concentración.
— Calor específico del vapor de agua = 0,46 Kcal/kg · °C.

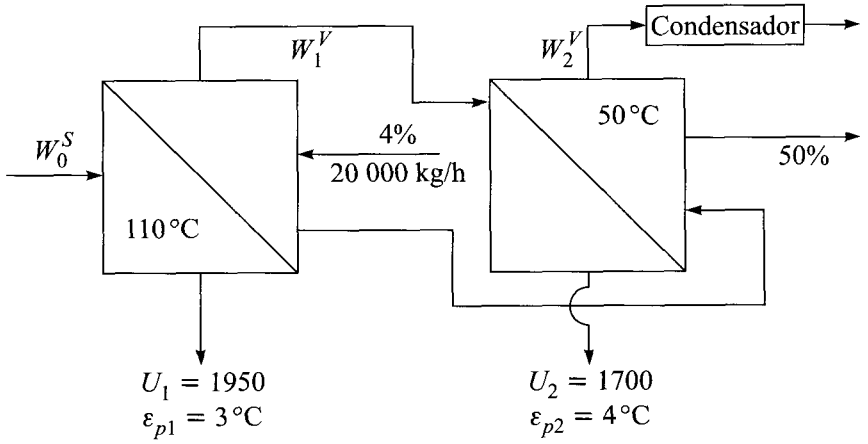
Para calcular los calores latentes de vaporización o condensación del vapor de agua se utilizará la fórmula de Regnault:

$$r = 606{,}5 - 0{,}695 \cdot T$$

donde:

r = Kcal/kg.
T = °C.

Solución:



Balance de materia:

	Soluto	Disolvente	Total
Disolución entrante	800	19 200	20 000
Disolución saliente	800	800	1600
Líquido evaporado		18 400	18 400

$$W_1^V + W_2^V = 18\,400 \tag{1}$$

Distribución de temperaturas:

$$\frac{\Delta T_1}{\left(\frac{1}{1950}\right)} = \frac{\Delta T_2}{\left(\frac{1}{1700}\right)} = \frac{110 - 50 - (3 + 4)}{\left(\frac{1}{1950}\right) + \left(\frac{1}{1700}\right)} \quad \therefore \quad \begin{cases} \Delta T_1 = 24{,}7\ ^\circ\text{C} \\ \Delta T_2 = 28{,}3\ ^\circ\text{C} \end{cases}$$

Temperatura condensación vapor calefacción ..... 110 °C ..... 530,1 Kcal/kg

ΔT_1 24,7

Temperatura ebullición solución primer efecto ..... 85,3 °C

ε_{p1} 3

Temperatura condensación vapor segundo efecto .. 82,3 °C ..... 550,0 Kcal/kg

ΔT_2 28,3

Temperatura ebullición solución segundo efecto ... 54 °C

ε_{p2} 4

Temperatura condensación vapor segundo efecto .. 50 °C ..... 571,8 Kcal/kg

Balance de energía:

Primer efecto. Temperatura de referencia: 85,3 °C

$$W_0^S \cdot (530{,}1) = W_1^V \cdot (550) + W_1^V \cdot (0{,}46) \cdot (3) \tag{2}$$

Segundo efecto. Temperatura de referencia: 54 °C

$$W_1^V \cdot (0{,}46) \cdot (3) + W_1^V \cdot (550) + (19\,200 - W_1^V) \cdot (1) \cdot (85{,}3 - 54) = \\ = W_2^V (571{,}8) + W_2^V \cdot (0{,}46) \cdot (4) \tag{3}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (1), (2) y (3), se llega a:

$$\begin{cases} W_1^V = 9080 \text{ kg/h} \\ W_2^V = 9320 \text{ kg/h} \\ W_0^S = 9420 \text{ kg/h} \end{cases}$$

Ecuaciones de transmisión de calor:

$$Q_1 = U_1 A_1 \Delta T_1 \quad \therefore \quad (9420) \cdot (530{,}1) = (1950) A_1 (24{,}7) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad A_1 = 103{,}6 \text{ m}^2$$

$$Q_2 = U_2 A_2 \Delta T_2 \quad \therefore \quad (9080) \cdot (0{,}46 \cdot 3 + 550) = (1700) A_2 (28{,}3) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad A_2 = 104 \text{ m}^2$$

$$\bar{A} = \frac{103{,}6 + 104}{2} + 103{,}8 \text{ m}^2$$

EJEMPLO 5.6.

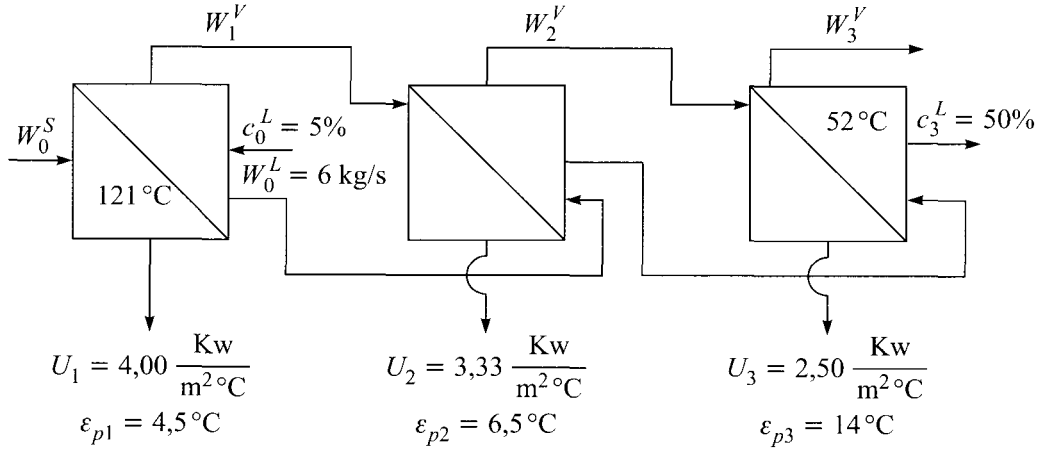
Un evaporador de triple efecto, con circulación en paralelo, ha de operar en las siguientes condiciones:

— Temperatura de condensación del vapor de calefacción: 121 °C.
— Disolución a concentrar: 6 kg/s desde 5% al 50% de sólido.
— Temperatura inicial de la disolución: 93 °C.
— Temperatura de condensación del vapor final en el condensador: 52°C.
— Calores específicos de todas las disoluciones: $4{,}18 \cdot 10^3$ Jul/(kg · °C).
— Elevación del punto de ebullición: 4,5 °C en primer efecto; 6,5 °C en segundo efecto; y 14 °C en tercer efecto.
— Coeficientes globales de transmisión de calor: $U_1 = 4{,}00$ Kw/(m^2 · °C); $U_2 = 3{,}33$ Kw/(m^2 · °C); $U_3 = 2{,}50$ Kw/(m^2 · °C).
— No hay precipitación de sólidos en el sistema. Considerar que todos los vapores condensados abandonan el sistema a su temperatura de condensación.

Calcular:

a) Superficie de calefacción por efecto.
b) Consumo de vapor de calefacción por segundo.
c) Kilogramo de agua evaporada/kilogramo de vapor de calefacción.

Solución:



Balance de materia:

	Soluto	Disolvente	Total
Disolución entrante	0,3	5,7	6,0
Disolución saliente	0,3	0,3	0,6
Agua evaporada		5,4	5,4

$$W_1^V + W_2^V = 5{,}4 \text{ kg/s} \tag{1}$$

Distribución de temperaturas:

$$\frac{\Delta T_1}{\left(\frac{1}{4{,}00}\right)} = \frac{\Delta T_2}{\left(\frac{1}{3{,}33}\right)} = \frac{\Delta T_3}{\left(\frac{1}{2{,}50}\right)} = \frac{121 - 52 - (4{,}5 + 6{,}5 + 14)}{\left(\frac{1}{4{,}00}\right) + \left(\frac{1}{3{,}33}\right) + \left(\frac{1}{2{,}5}\right)} \quad \therefore \quad \begin{cases} \Delta T_1 = 11{,}6\,°\text{C} \\ \Delta T_2 = 13{,}9\,°\text{C} \\ \Delta T_3 = 18{,}5\,°\text{C} \\ \hline 44{,}0\,°\text{C} \end{cases}$$

T_0^S ..... 121 °C ..... $r = 2199 \cdot 10^3$ J/kg

ΔT_1 $-11{,}6$

T_1^L ..... 109,4 °C

ε_1 $-4{,}5$

T_1^V ..... 104,9 °C ..... $r = 2230 \cdot 10^3$ J/kg

ΔT_2 $-13{,}9$

T_2^L ..... 91,0 °C

ε_2 $-6{,}5$

T_2^V ..... 84,5 °C ..... $r = 2288 \cdot 10^3$ J/kg

ΔT_3 $-18{,}5$

T_3^L ..... 66,0 °C

ε_3 -14

T_3^V ..... 52,0 °C ..... $r = 2378 \cdot 10^3$ J/kg

Balances de energía:

Primer efecto. Temperatura de referencia: 109,4 °C

$$W_0^S \cdot (2194 \cdot 10^3) = (6)(4{,}18 \cdot 10^3)(109{,}4 - 93) + W_1^V[(2230 \cdot 10^3) + (1{,}92 \cdot 10^3)(4{,}5)] \quad (2)$$

Segundo efecto. Temperatura de referencia: 91 °C

$$W_1^V[(1{,}92 \cdot 10^3)(4{,}5) + (2230 \cdot 10^3)] + (6 - W_1^V)(109{,}4 - 91{,}0)(4{,}18 \cdot 10^3) = \\ = W_2^V[(1{,}92 \cdot 10^3)(6{,}5) + (2288 \cdot 10^3)] \quad (3)$$

Tercer efecto. Temperatura de referencia: 66 °C

$$W_2^V[(1{,}92 \cdot 10^3)(6{,}5) + (2288 \cdot 10^3)] + (6 - W_1^V - W_2^V) \cdot (4{,}18 \cdot 10^3)(91{,}0 - 66) = \\ = W_3^V[(1{,}92 \cdot 10^3)(14) + (2378 \cdot 10^3)] \quad (4)$$

Resolviendo el sistema de Ecuaciones (1), (2), (3) y (4), se llega a:

$$W_1^V = 1{,}79 \text{ kg/s} \quad ; \quad W_2^V = 1{,}89 \text{ kg/s} \quad ; \quad W_3^V = 1{,}72 \text{ kg/s} \quad ; \quad W_0^S = 2{,}01 \text{ kg/s}$$

Ecuaciones de transmisión de calor:

$$Q_1 = U_1 A_1 \Delta T_1 \quad \therefore \quad (2{,}01) \cdot (2194 \cdot 10^3) = (4{,}0 \cdot 10^3) A_1 (11{,}6) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad A_1 = 95{,}0 \text{ m}^2$$

$$Q_2 = U_2 A_2 \Delta T_2 \quad \therefore \quad (1{,}79)[(1{,}92 \cdot 10^3)(4{,}5) + (2230 \cdot 10^3)] = (3{,}33 \cdot 10^3) A_2 (13{,}9) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad A_2 = 86{,}5 \text{ m}^2$$

$$Q_3 = U_3 A_3 \Delta T_3 \quad \therefore \quad (1{,}89)[(1{,}92 \cdot 10^3)(6{,}5) + (2288 \cdot 10^3)] = (2{,}5 \cdot 10^3) A_3 (18{,}5) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad A_3 = 94{,}0 \text{ m}^2$$

$$\bar{A} = 91{,}8 \text{ m}^2$$

Nueva distribución de temperaturas:

$$\left.\begin{aligned} \Delta T_1' &= \Delta T_1 \frac{A_1}{\bar{A}} = 11{,}6 \frac{95{,}0}{91{,}8} = 12{,}0\,^\circ\text{C} \\ \Delta t_2' &= \Delta T_2 \frac{A_2}{\bar{A}} = 13{,}9 \frac{86{,}5}{91{,}8} = 13{,}1\,^\circ\text{C} \\ \Delta T_3' &= \Delta T_3 \frac{A_3}{\bar{A}} = 18{,}5 \frac{94{,}0}{91{,}8} = 18{,}9\,^\circ\text{C} \end{aligned}\right\} \rightarrow \left\{\begin{aligned} A_1 &= 91{,}3 \text{ m}^2 \\ A_2 &= 93{,}1 \text{ m}^2 \\ A_3 &= 90{,}8 \text{ m}^2 \end{aligned}\right\} \quad \bar{A} = 91{,}7 \text{ m}^2$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{5{,}4}{2{,}01} = 2{,}68 \frac{\text{kilogramo de vapor producidos}}{\text{kilogramo de vapor de calefacción}}$$

EJEMPLO 5.7.

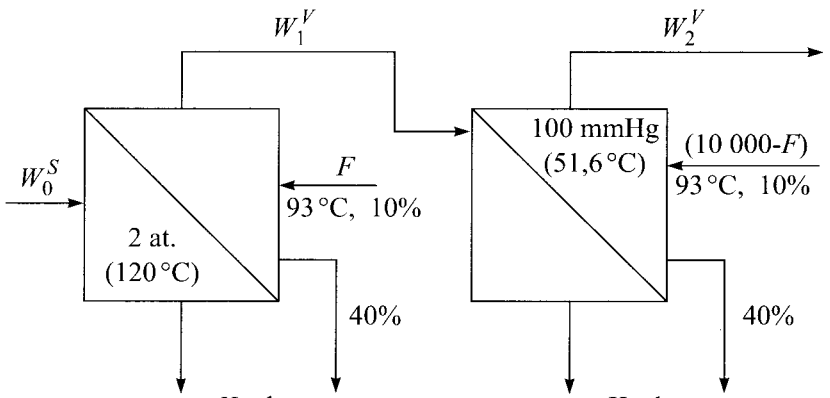
Se desea concentrar 10 000 kg/h de una disolución acuosa de un electrolito en un evaporador de doble efecto, desde el 10 al 40% en peso. La solución diluida entra a 93 °C. Se dispone de vapor de calefacción de 2 kg/cm^2 (120 °C). En la zona de evaporación del último efecto se mantiene una presión de 100 mmHg (51,6 °C).

1) Si la alimentación de la disolución a concentrar se efectúa independientemente a cada efecto, calcular:
   - **a)** El área por efecto necesario para conseguir la capacidad deseada, admitiendo que los evaporadores son iguales.
   - **b)** El consumo de vapor de calefacción.
   - **c)** El rendimiento de evaporación.

   Tómese en este caso una elevación del punto de ebullición por efecto de la sustancia disuelta de 8 °C en cada evaporador.
2) Repetir los cálculos anteriores si la alimentación de la disolución a concentrar se efectúa en contracorriente con la circulación del vapor.

Los coeficientes globales de transmisión de calor para el 1.° y 2.° efecto son 2500 y 1500 Kcal/h · m^2 · °C, respectivamente. Tómese como calor específico de la disolución el del agua.

Solución:



$$r = 606{,}5 - 0{,}695T \quad ; \quad [r] = \text{Kcal/kg} \quad ; \quad [T] = \text{°C}$$

Balance de materia:

Evaporador 1

	Agua	Soluto	Total
Disolución entrante	$0{,}9F$	$0{,}1F$	F
Disolución saliente	$(60/40) \cdot 0{,}1F$	$0{,}1F$	$0{,}25F$
Agua evaporada (W_1^V)	$0{,}75F$		$0{,}75F$

Evaporador 2

	Agua	Soluto	Total
Disolución entrante	$0{,}9(10\,000 - F)$	$0{,}1(10\,000 - F)$	$(10\,000 - F)$
Disolución saliente	$(60/40)\cdot 0{,}1(10\,000 - F)$	$0{,}1(10\,000 - F)$	$0{,}25(10\,000 - F)$
Agua evaporada (W_1^V)	7500-0,75 F		7500-0,75 F

Distribución de temperaturas:

$$\frac{\Delta T_1}{\left(\frac{1}{U_1}\right)} = \frac{\Delta T_2}{\left(\frac{1}{U_2}\right)} = \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{\left(\frac{1}{U_1} + \frac{1}{U_2}\right)}$$

$$\frac{\Delta T_1}{\left(\frac{1}{2500}\right)} = \frac{\Delta T_2}{\left(\frac{1}{1500}\right)} = \frac{120 - 51{,}6 - (8 + 8)}{\frac{1}{2500} + \frac{1}{1500}} \quad \therefore \quad \begin{cases} \Delta T_1 = 19{,}6\,^\circ\text{C} \\ \Delta T_2 = 32{,}8\,^\circ\text{C} \\ \hline 52{,}4\,^\circ\text{C} \end{cases}$$

T_0^S ..... 120 °C ..... $r_{120} = 523{,}1$ Kcal/kg

$\Delta T_1 \quad -19{,}6$

T_1^L ..... 100,4 °C

$\varepsilon_1 \quad -8$

T_1^V ..... 92,4 °C ..... $r_{92{,}4} = 542{,}3$ Kcal/kg

$\Delta T_2 \quad -32{,}8$

T_2^L ..... 59,6 °C

$\varepsilon_2 \quad -8$

T_2^V ..... 51,6 °C ..... $r_{51{,}6} = 570{,}6$ Kcal/kg

Balances de energía:

Primer efecto. Temperatura de referencia: 100,4 °C

$$W_0^S[523{,}1 + (1)(\cancel{120 - 100{,}4})] + F(1)(93 - 100{,}4) = \cong 0$$
$$W_0^S(1)(\cancel{120 - 100{,}4}) + 0 + W_1^V[542{,}3 + (\cancel{0{,}46)(8)}] \quad \therefore$$
$$\therefore \quad W_0^S(523{,}1) - 7{,}3F = 542{,}3W_1^V = 542{,}3(0{,}75F) = 406{,}7F$$

Segundo efecto. Temperatura de referencia: 59,6 °C

$$W_1^V[\cancel{(0{,}46)(8)} + 542{,}3] + (10\,000 - F)(1)(93 - 59{,}6) = W_2^V[570{,}6 + \cancel{(0{,}46)(8)}] \cong 0$$
$$\cong 0 \quad (0{,}75F)(542{,}3) + (10\,000 - F)(33{,}4) = (7500 - 0{,}75F)(570{,}6) \quad \therefore$$
$$\therefore \quad F = 4922 \text{ kg/h}$$

$$10\,000 - F = 10\,000 - 4922 = 5078 \text{ kg/g}$$

$$W_1^V = 0{,}75(4922) = 3690 \text{ kg/h}$$

$$W_2^V = 7500 - 0{,}75(4922) = 3810 \text{ kg/h}$$

$$W_0^S = (523{,}1) - 7{,}3(4922) = 54{,}3(3690) \quad \therefore \quad W_0^S = 3895 \text{ kg/h}$$

$$\text{Rendimiento del evaporador} = \frac{W_1^V + W_2^V}{W_0^S} = \frac{3690 + 3810}{3895} = 1{,}93$$

Transmisión de calor:

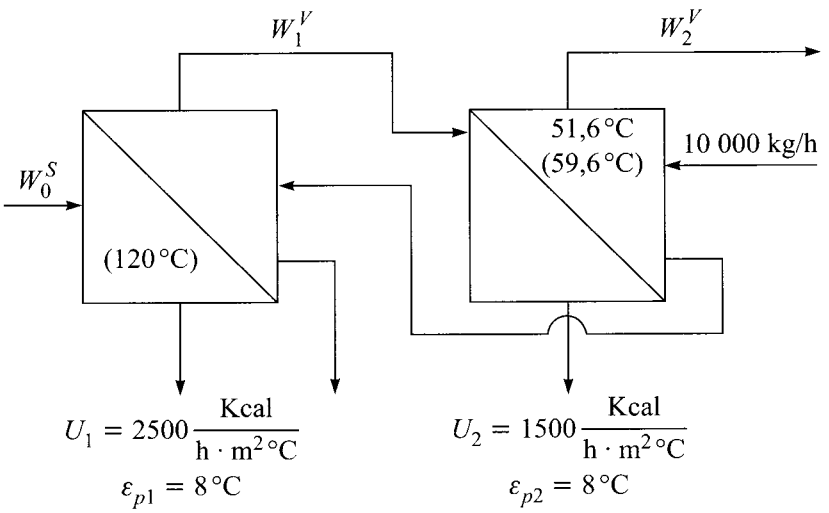
$$Q_1 = W_0^S \cdot r_{W_0^S} = U_1 A_1 \Delta T_1 \quad \therefore$$

$$(3895) \cdot (523{,}1) = (2500) A_1 (19{,}6) \quad \therefore \quad A_1 = 41{,}5 \text{ m}^2$$

$$Q_2 = W_1^V (r_{W_1^V} + (0{,}46)(8)) = U_2 A_2 \Delta T_2 \quad \therefore$$

$$(3690)(542{,}3) = (1500) A_2 (32{,}8) \quad \therefore \quad A_2 = 42{,}0 \text{ m}^2$$

$$\bar{A} = \frac{A_1 + A_2}{2} = \frac{41{,}5 + 42{,}0}{2} = 41{,}75 \text{ m}^2$$



Balance de materia:

	Agua	Soluto	Total
Disolución entrante	9000	1000	10 000
Disolución saliente	60/40 · (1000)	1000	2500
Agua evaporada ($W_1^V + W_2^V$)	7500		7500

$$W_1^V + W_2^V = 7500 \qquad (1)$$

Distribución de temperaturas: La misma.

Balances de energía:

Primer efecto. Temperatura de referencia: 100,4 °C

$$W_0^S(523{,}1) + (10\,000 - W_2^V)(1)(59{,}6 - 100{,}4) = W_1^V[542{,}3 + (0{,}46)(8)] \qquad (2)$$

Segundo efecto. Temperatura de referencia: 59,6 °C

$$W_1^V[(0{,}46)(8) + 542{,}3] + 10\,000(1)(93 - 59{,}6) = W_2^V[570{,}6 + (0{,}46)(8)] \qquad (3)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (1), (2) y (3), se llega a:

$$W_1^V = 3545 \text{ kg/h}$$
$$W_2^V = 3955 \text{ kg/h}$$
$$W_0^S = 4146 \text{ kg/h}$$

Transmisión de calor:

Primer efecto:

$$(4146) \cdot (523{,}1) = (2500)A_1(19{,}6) \quad \therefore \quad A_1 = 44{,}2 \text{ m}^2$$

Segundo efecto:

$$(3546)[524{,}3 + (0{,}46)(8)] = (1500)A_2(32{,}8) \quad \therefore \quad A_2 = 39{,}0 \text{ m}^2$$

$$\bar{A} = 41{,}6 \text{ m}^2$$

EJEMPLO 5.8.

Se desea concentrar 25 000 kg/h de una disolución acuosa de BrNa en un evaporador de doble efecto desde el 2 al 40% en peso. Se utilizará una alimentación independiente en cada efecto, entrando la disolución diluida a 93 °C. Se dispone de vapor de calefacción a 2 kg/cm^2 (119,7 °C). En la zona de evaporación del último efecto se mantiene una presión de 100 mmHg (51,6 °C).

Calcular el área por efecto necesaria para conseguir la capacidad deseada y el consumo de vapor de calefacción.

Datos y notas:

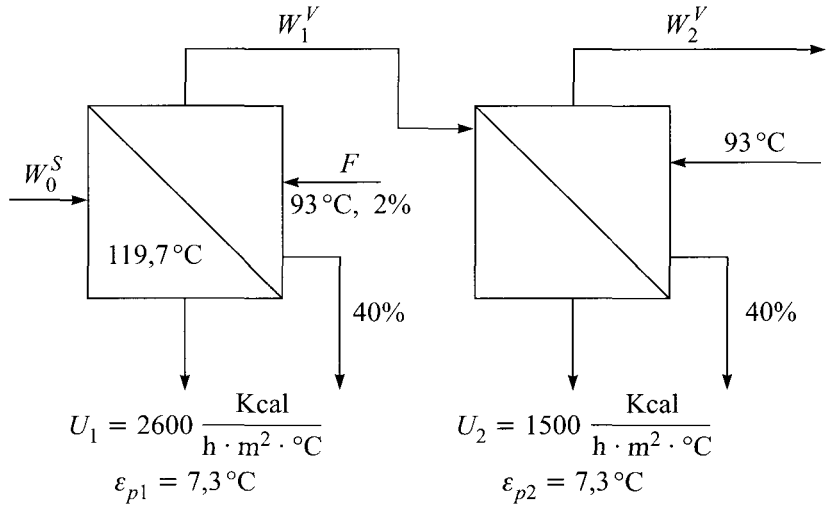
La elevación del punto de ebullición por efecto de la sustancia disuelta puede tomarse como 7,3 °C para ambos evaporadores.

Los coeficientes globales de transmisión de calor para el primero y segundo efecto son 2600 y 1500 Kcal/h · m^2 · °C respectivamente.

Tómese como calor específico de la disolución diluida el del agua.

Se aceptan las hipótesis y condiciones usuales.

Solución:



Balance de materia:

Sistema total

	Sólido	Agua	Total
Disolución entrante	500	24 500	25 000
Disolución saliente	500	750	1250
Agua evaporada ($W_1^V + W_2^V$)		23 750	23 750

Evaporador 1

	Sólido	Agua	Total
Disolución entrante	0,02F	0,98F	F
Disolución saliente	0,02F	0,03F	0,05F
Agua evaporada (W_1^V)		0,95F	0,95F

Distribución de temperaturas:

$$\Delta T_{\text{total}} = 19{,}7\,\text{°C} - 51{,}6\,\text{°C} - (7{,}3\,\text{°C} + 7{,}3\,\text{°C}) = 53{,}5\,\text{°C}$$

$$\frac{\Delta T_1}{\left(\frac{1}{U_1}\right)} = \frac{\Delta T_2}{\left(\frac{1}{U_2}\right)} = \frac{\sum \Delta T_i}{\sum \frac{1}{U_i}} \quad \therefore \quad \frac{\Delta T_1}{\left(\frac{1}{2600}\right)} = \frac{\Delta T_2}{\left(\frac{1}{1500}\right)} = \frac{53{,}5}{\frac{1}{2600} + \frac{1}{1500}} \quad \therefore \quad \begin{cases} \Delta T_1 = 19{,}6\,\text{°C} \\ \Delta T_2 = 33{,}9\,\text{°C} \\ \hline 53{,}5\,\text{°C} \end{cases}$$

T_0^S ..... 119,7 °C ..... $r_{119,7}$ = 523,3 Kcal/kg

ΔT_1 −19,6

T_1^L ..... 100,1 °C

ε_1 −7,3

T_1^V ..... 92,8 °C ..... $r_{92,8}$ = 542,0 Kcal/kg

ΔT_2 −33,9

T_2^L ..... 58,9 °C

ε_2 −7,3

T_2^V ..... 51,6 °C ..... $r_{51,6}$ = 570,6 Kcal/kg

Balances de energía:

Primer efecto. Temperatura de referencia: 100,1°C

$$W_0^S(523,3) + F(1)(93 - 100,1) = W_1^V[542,0 + \cancel{(0,46)(7,3)}]$$

($\cancel{(0,46)(7,3)} \to 0$)

Segundo efecto. Temperatura de referencia: 58,9 °C

$$W_1^V[\cancel{(0,46)(7,3)} + 542,0] + (25\,000 - F)(1)(93 - 58,9) = W_2^V[570,6 + \cancel{(0,46)(7,3)}]$$

($\cancel{(0,46)(7,3)} \to 0$ y $\cancel{(0,46)(7,3)} \to 0$)

Resolviendo se llega a:

$$F = 12\,420 \text{ kg/h}$$
$$W_1^V = 11\,799 \text{ kg/h}$$
$$W_2^V = 11\,951 \text{ kg/h}$$
$$W_0^S = 12\,390 \text{ kg/h}$$

Ecuaciones de transmisión de calor:

$$Q_1 = (12\,390) \cdot (523,3) = (2600)A_1(19,6) \quad \therefore \quad A_1 = 127,2 \text{ m}^2$$

$$Q_2 = (11799)[(542,0) + (0,46)(7,3)] = (1500)A_2(33,9) \quad \therefore \quad A_2 = 125,5 \text{ m}^2$$

$$\bar{A} = \frac{127,2 + 125,5}{2} = 126,4 \text{ m}^2$$

5.9. Compresión del vapor

Otra de las formas de aprovechamiento de la energía de los vapores es mediante la compresión del vapor generado.

Se puede conseguir por dos procedimientos: mecánico y térmico.

5.9.1. Compresión mecánica del vapor

Se esquematiza en la Figura 5.19 que se da a continuación, para un vapor de calefacción de 1,26 at (105,5 °C) y una disolución que se comporta como agua a 1,03 at (100 °C).

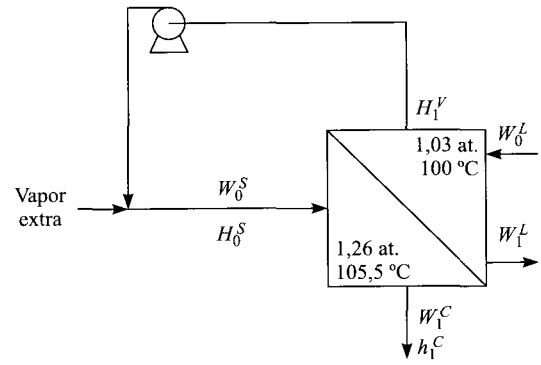


Figura 5.19. Representación simplificada de un caso de compresión mecánica del vapor.

En la figura se observa como se hace necesario la introducción de una corriente de vapor extra, ya que siempre se va a verificar que $W_1^L < W_0^S$.

Consideremos el camino recorrido siguiendo un diagrama entalpía-entropía de la Figura 5.20.

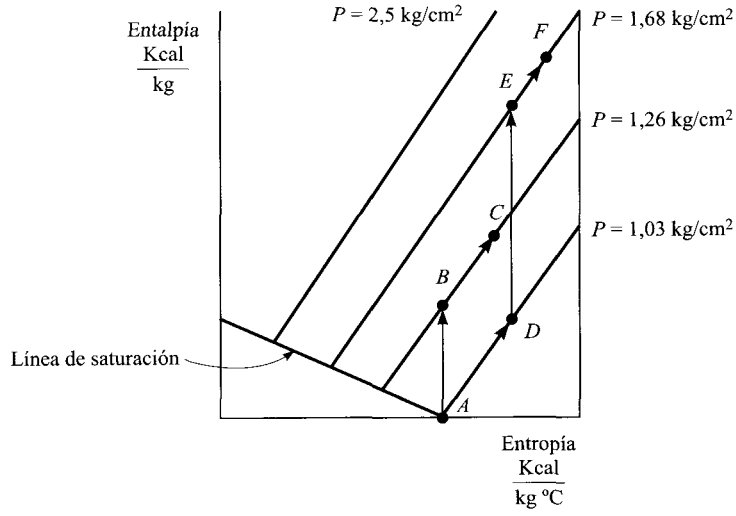


Figura 5.20. Camino seguido en el diagrama entalpía-entropía para el caso de compresión del vapor indicado en la Figura 5.19.

A(639 Kcal/kg, 100 °C) ; B(647 Kcal/kg, 105,5 °C) ; C[658,4, Kcal/kg, (105,5 + 20,5) °C]

D(645 Kcal/kg, 108,4 °C) ; E(665 Kcal/kg, 113,9 °C) ; F[675 Kcal/kg, (113,9 + 55,5) °C]

Punto representativo de una disolución acuosa con comportamiento de agua pura. El vapor generado está en equilibrio con el líquido a su temperatura de ebullición, 100 °C a 1,03 kg/cm^2.

Tránsito $A \rightarrow B$: Compresión isoentrópica

$$\Delta T = 105{,}5\,^{\circ}\text{C} - 100\,^{\circ}\text{C} = 5\,^{\circ}\text{C}$$

Implicaría el incremento de 5,5 °C, que será necesario para que el vapor generado se transformara en vapor de calefacción; no obstante sabemos que esta transformación no es practicable, lo que nos llevaría a una compresión no isoentrópica (adiabática o politrópica).

Tránsito $A \rightarrow C$: Compresión no isoentrópica

$$\Delta T = (105{,}5 + 20{,}5)\,^{\circ}\text{C} - 105{,}5\,^{\circ}\text{C} = 20{,}5\,^{\circ}\text{C (recalentamiento)}$$

Implicaría un recalentamiento de 20,5 °C y un gasto de energía por unidad de masa de 654,8 − 639 = 19,4 Kcal/kg.

Este tránsito lo podemos hacer, pero la realidad del sistema a evaporar haría que la disolución tuviera una elevación de punto de ebullición y por consiguiente no se comportaría como si fuera agua pura, por lo que habría que partir de otro punto tal como el punto *D*.

$$D = (645 \text{ Kcal/kg}, 108{,}4^{\circ}\text{C}):$$

Punto representativo del vapor en equilibrio con una disolución que hierve a 108,4 °C a la presión de 1,03 kg/cm^2.

Tránsito $D \rightarrow E$: Compresión isoentrópica

$$\Delta T = 113{,}9\,^{\circ}\text{C} - 108{,}4\,^{\circ}\text{C} = 5{,}5\,^{\circ}\text{C}$$

Tránsito $D \rightarrow F$: Compresión no isoentrópica

$$\Delta T = (113{,}9 + 55{,}5)\,^{\circ}\text{C} - 113{,}9\,^{\circ}\text{C} = 55{,}5\,^{\circ}\text{C (recalentamiento)}$$

El sistema real expuesto tendría que seguir este último camino, encontrándose que el incremento de energía a comunicar a cada kilogramo de vapor generado sería: 675 − 639 = 36 Kcal/kg lo que implicaría un crecimiento de un 86%.

Si como ocurre ordinariamente el incremento de temperatura para la transmisión de calor es mayor de 5,5 °C, la velocidad de crecimiento de la energía a comunicar por kilogramo de vapor generado para transformarlo en vapor de calefacción se elevaría enormemente. Esto hace perder competitividad a este procedimiento de recuperación de energía frente al del sistema de múltiple efecto en la mayoría de las circunstancias.

5.9.2. Compresión térmica del vapor

Un esquema simplificado es el que se da en la Figura 5.21 donde puede observarse como parte del vapor generado se recicla mezclándose con vapor vivo de mayor presión en un eyector de vapor, que lo lleva a las condiciones de alimentación: W_0^S, H_0^S.

Este procedimiento se podría utilizar en aquellas instalaciones que dispongan de vapor de alta presión.

Se observa la necesidad de eliminar parte del vapor generado en el evaporador que se compensa con el vapor de mayor presión que se introduce por el eyector de mezcla.

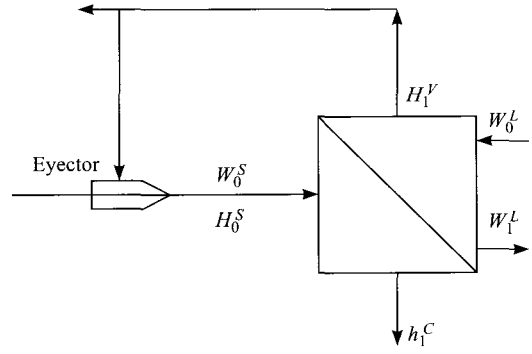


Figura 5.21. Representación esquematizada de la compresión térmica del vapor.

5.10. Evaporadores con fluido de calefacción secundario

Un esquema simplificado es el que se da en la Figura 5.22, el condensado a T_1^R pasa a través de la válvula de estrangulación que lo enfría a T_2^R. El vapor generado en el evaporador condensa en el serpentín a la temperatura T^B, evaporando al líquido refrigerante que como gas se comprime hasta una presión que da la temperatura T_1^R de la cámara de calefacción.

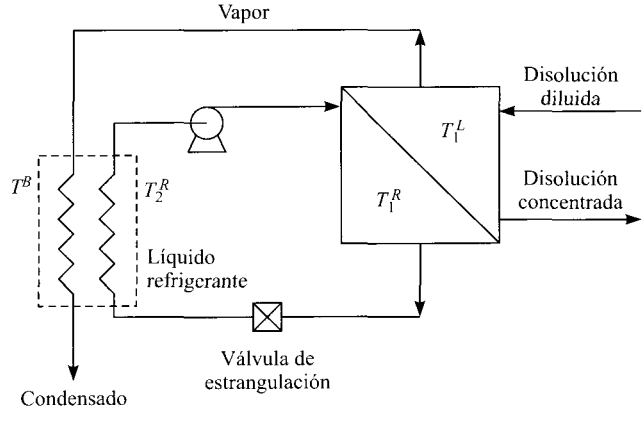


Figura 22. Representación esquematizada de un evaporador con fluido de calefacción secundario.

Este procedimiento de recuperación de la energía de los vapores parece que va siendo competitivo en industrias donde el producto tiene un alto valor añadido, como es el caso de la industria alimentaria. Además dispone de una ventaja adicional: el menor espacio que se necesita para su implantación, con las ventajas económicas consiguientes.

6 Transferencia de materia entre fases. Contacto continuo

6.1. Introducción
6.2. Transferencia de materia entre fases. Coeficientes individuales y globales
6.3. Ecuaciones de diseño

6.1. Introducción

Considérese una columna de relleno, cuyo elemento de relleno esté dispuesto al azar o de forma ordenada, adecuadamente. En la Figura 6.1 se representan a modo de ejemplo distintos tipos de relleno. Se establecerá el flujo en contracorriente entre las dos fases de manera tal que una de ellas deberá mojar al relleno en su superficie fluyendo sobre el mismo, laminar y/o turbulentamente y la otra fase fluirá entre los intersticios libres de relleno mojado, existiendo una superficie interfacial de contacto a través de la cual se produce la transferencia de materia fase a fase. Veamos unos ejemplos:

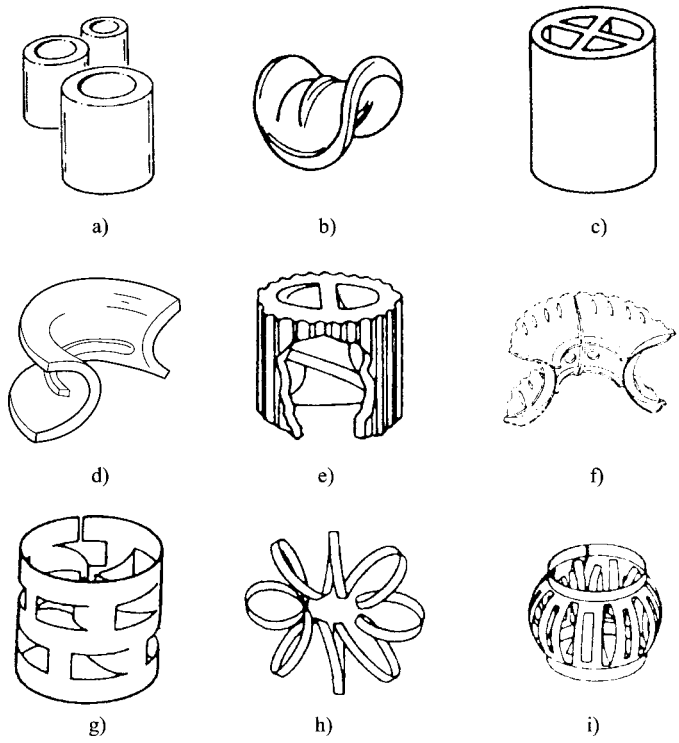


Figura 6.1. Distintos tipos de elementos de relleno: a) Anillos Raschig; b) Silla Berl; c) Anillo Lessing; d) Silla Intalox; e) Anillo de doble espiral; f) Silla Intalox con ranuras; g) Anillo Pall; h) Tellerette; i) Tripak.

a) En el caso en que una de las fases sea gaseosa y la otra líquida:

— *Operación de absorción.*

Se verifica la transferencia de materia de uno o varios componentes desde la fase gaseosa a la fase líquida ajena en naturaleza a la fase gaseosa.

— Operación de desabsorción o agotamiento.

Se verifica la transferencia de materia de uno o varios componentes desde la fase líquida a la fase gaseosa, normalmente constituida por vapor de agua.

— Operación de destilación.

La fase gaseosa, en este caso vapor, intercambia uno o varios componentes con la fase líquida. Ambas fases son de la misma naturaleza y se generan una a otra mediante vaporización o condensación de las mismas.

— Operaciones de interacción aire-agua.

Aire con un determinado contenido de humedad, se pone en contacto con agua. Si el agua pasa de la fase líquida acuosa, a la gaseosa, o aire, incrementando su contenido en humedad, tendremos una operación o bien de humidificación del aire o de enfriamiento del agua ya que también al evaporarse el agua la fase líquida se enfría como consecuencia del calor perdido debido a la transferencia de agua de la fase líquida a la fase gaseosa. Si el agua pasa desde la fase gaseosa (aire), al disminuir su contenido en humedad, al ponerse en contacto con la fase líquida (agua), a menor temperatura, se tendrá una operación de deshumidificación del aire.

b) En el caso en que las dos fases sean líquidas:

— Operación de extracción líquido-líquido.

Uno o varios componentes de la fase líquida conocida como refinado, pasan a la otra fase líquida o extracto, que se caracteriza por ser de distinta naturaleza e inmiscible total o parcialmente con la primera.

c) En el caso en que una fase sea gas y la otra sólida:

— Operación de adsorción gas-sólido.

Desde la fase gaseosa se transfiere a la fase sólida uno o varios componentes, quedando los mismos retenidos sobre la superficie externa e interna de los sólidos constituyentes de la fase, o sólidos adsorbentes.

d) En el caso en que una fase sea líquida y la otra sólida:

— Operación de adsorción líquido-sólido.

Desde la fase líquida se transfiere uno o varios componentes a la sólida, quedando los mismos retenidos sobre la superficie externa e interna de los sólidos constituyentes de la fase o sólidos adsorbentes.

— Operación de lixiviación o extracción líquido-sólido.

Desde la fase refinado, constituida por sólidos suspendidos en un líquido, se transfieren uno o varios componentes, a la fase líquida o extracto.

Etcétera.

6.2. Transferencia de materia entre fases. Coeficientes individuales y globales

Consideremos el contacto entre dos fases que designamos por I y II, que pueden ser cualesquiera que queramos; no obstante al objeto de simplificar pensemos que la fase I, sea gaseosa y la fase II líquida, de forma que el componente *i* se transfiera desde la fase I a la fase II.

En la Figura 6.2 se representa el perfil de presiones y concentraciones del componente *i* en la fase I y en la fase II, considerando la transferencia de materia a través de un elemento de área interfacial, dA.

Representamos por:

p_i = Presión del componente *i* en el seno de la fase I.

p_{i0} = Presión del componente *i* en la interfase.

p_{ie} = Presión del componente *i* en equilibrio con la concentración del componente *i* en el seno de la fase II.

c_i = Concentración del componente *i* en el seno de la fase II.

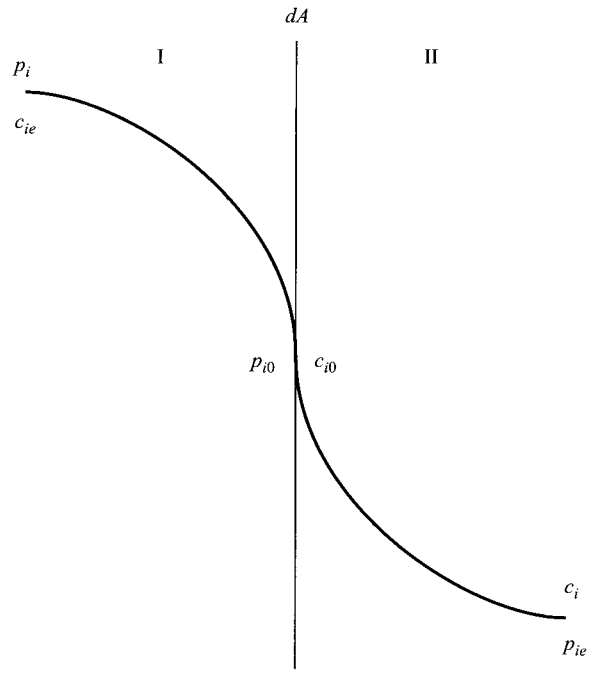


Figura 6.2. Representación esquemática de los perfiles de presiones y concentraciones del componente *i* que se transfiere a través del elemento diferencial de área interfacial *dA*.

c_{i0} = Concentración del componente *i* en la interfase.

c_{ie} = Concentración del componente *i* en equilibrio con la presión del componente *i* en el seno de la fase I.

dA = Área de la superficie interfacial elemental.

Se admite que p_{i0} está en equilibrio con c_{i0}.

Tal como queda expresado por los perfiles de presiones y concentraciones en las fases I y II, la transferencia de materia del componente *i* tiene lugar desde la fase I a la fase II.

Es evidente que el caudal de componente *i* transferido ($N_i\,dA$) desde el seno de la fase gaseosa a la interfase debe ser proporcional al área de paso (dA) y a la diferencia de presiones ($p_i - p_{i0}$), pudiéndose escribir:

$$(N_i\,dA) \propto dA(p_i - p_{i0})$$

Expresión que si transformamos en una identidad tendremos que introducir un coeficiente de proporcionalidad k_{G_i}, quedando:

$$(N_i\,dA) = k_{G_i}\,dA(p_i - p_{i0}) \qquad [6.1]$$

Pues bien, a k_{G_i} se denomina coeficiente individual y local de transferencia del componente *i* en la fase I. Individual porque se refiere a la fase I, y local porque se refiere a la superficie interfacial elemental dA.

Análogamente, suponiendo régimen estacionario, el caudal transferido de componente *i*, a través de la fase II, será el mismo ($N_i\,dA$) y podrá expresarse también en la forma:

$$(N_i\,dA) \propto dA(c_{i0} - c_i)$$

o bien, introduciendo un coeficiente de proporcionalidad k_{L_i} que transforme la expresión anterior en identidad:

$$(N_i\,dA) = k_{L_i}\,dA(c_{i0} - c_i) \qquad [6.2]$$

siendo k_{L_i}, el coeficiente individual y local del componente i, en la fase II.

Si consideramos una fuerza impulsora $(p_i - p_{ie})$ podríamos escribir también:

$$(N_i\,dA) \propto dA(p_i - p_{ie})$$

y transformando la expresión anterior en identidad quedaría:

$$(N_i\,dA) = K_{G_i}\,dA(p_i - p_{ie}) \qquad [6.3]$$

siendo K_{G_i}, el coeficiente global y local, referido a la fase I, para la transferencia del componente i.

De forma análoga podríamos escribir:

$$(N_i\,dA) \propto dA(c_{ie} - c_i)$$

al considerar la fuerza impulsora global para la transferencia de materia $(c_{ie} - c_i)$, referida a la fase II.

Transformando la expresión anterior en una identidad quedaría:

$$(N_i\,dA) = K_{L_i}\,dA(c_{ie} - c_i) \qquad [6.4]$$

siendo K_{L_i}, el coeficiente global y local referido a la fase II, para la transferencia del componente i.

Teniendo en cuenta lo anteriormente dicho, podemos escribir:

$$(N_i\,dA) = k_{G_i}\,dA(p_i - p_{i0}) = k_{L_i}\,dA(c_{i0} - c_i) = K_{G_i}\,dA(p_i - p_{ie}) = K_{L_i}\,dA(c_{ie} - c_i) \quad \therefore \qquad [6.5]$$

$$(N_i\,dA) = \frac{p_i - p_{i0}}{\left(\frac{1}{k_{G_i}\,dA}\right)} = \frac{c_{i0} - c_i}{\left(\frac{1}{k_{L_i}\,dA}\right)} = \frac{p_i - p_{ie}}{\left(\frac{1}{K_{G_i}\,dA}\right)} = \frac{c_{ie} - c_i}{\left(\frac{1}{K_{L_i}\,dA}\right)} \qquad [6.6]$$

La forma última de la Ecuación [6.6] nos presenta el caudal de componente i transferido como una relación entre una fuerza impulsora: $(p_i - p_{i0})$, $(c_{i0} - c_i)$, $(p_i - p_{ie})$ o $(c_{ie} - c_i)$ y una resistencia a la transferencia del mismo dada por los correspondientes denominadores, es decir:

$$\left(\frac{1}{k_{G_i}\,dA}\right) \;;\; \left(\frac{1}{k_{L_i}\,dA}\right) \;;\; \left(\frac{1}{K_{G_i}\,dA}\right) \;;\; \left(\frac{1}{K_{L_i}\,dA}\right)$$

Nos interesa encontrar la relación entre coeficientes individuales y globales, por lo que para mayor simplicidad imaginemos que la fase I es gaseosa y que la II es líquida, ajena a la misma. El componente i se transfiere desde la fase gaseosa a la líquida. En la Figura 6.3, se representa la curva de equilibrio para el componente i, en un diagrama presión-concentración, así como también una condición de operación representada por el punto (p_i, c_i).

Por (p_{i0}, c_{i0}) representamos las condiciones interfaciales, que son de equilibrio; por p_{ie}, la presión de equilibrio para la concentración de operación c_i; por c_{ie}, la concentración de equilibrio para la presión de operación p_i; por n', la pendiente de la secante que une los puntos (p_{i0}, c_{i0}) y (p_{ie}, c_i); y por n'', la pendiente de la secante que une los puntos (p_i, c_{ie}), (p_{ie}, c_i).

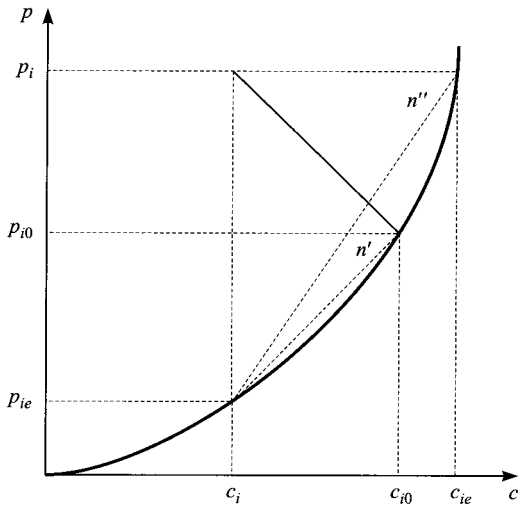


Figura 6.3. Representación gráfica de la curva de equilibrio para la distribución de un componente *i* entre una fase gaseosa y otra líquida, así como también la condición de operación (p_i, c_i).

Si consideramos dentro de la Ecuación [6.5], los términos que implican a los coeficientes individuales, nos quedaría

$$k_{L_i} dA(c_{i0} - c_i) = k_{G_i} dA(p_i - p_{i0}) \quad \therefore \quad \frac{p_i - p_{i0}}{c_i - c_{i0}} = -\frac{k_{L_i}}{k_{G_i}} \qquad [6.7]$$

Ecuación [6.7], que lo es de una línea recta que pasa por los puntos (p_i, c_i), (p_{i0}, c_{i0}), de operación y de equilibrio respectivamente y que tiene de pendiente $\left(-\frac{k_{L_i}}{k_{G_i}}\right)$.

Esta línea recta que une una condición de operación con la correspondiente de equilibrio, recibe el nombre de línea de unión.

Teniendo en cuenta el significado de n' y n'' podemos escribir:

$$n' = \frac{p_{i0} - p_{ie}}{c_{i0} - c_i} \quad \therefore \quad c_{i0} - c_i = \frac{p_{i0} - p_{ie}}{n'} \qquad [6.8]$$

$$n'' = \frac{p_i - p_{ie}}{c_{ie} - c_i} \quad \therefore \quad c_{ie} - c_i = \frac{p_i - p_{ie}}{n''} \qquad [6.9]$$

y teniendo en cuenta las Ecuaciones [6.5], [6.8] y [6.9] se llegaría a:

$$(N_i dA) = \frac{p_i - p_{i0}}{\left(\frac{1}{k_{G_i} dA}\right)} = \frac{p_{i0} - p_{ie}}{\left(\frac{1}{k_{L_i} dA}\right)} = \frac{p_i - p_{ie}}{\left(\frac{1}{k_{G_i} dA}\right) + \left(\frac{n'}{k_{L_i} dA}\right)} = \frac{p_i - p_{ie}}{\left(\frac{1}{K_{G_i} dA}\right)} = \frac{p_i - p_{ie}}{\left(\frac{n''}{K_{L_i} dA}\right)} \qquad [6.10]$$

y al ser iguales los numeradores, también deben ser iguales los denominadores, por lo que quedaría:

$$\frac{1}{K_{G_i} dA} = \frac{1}{k_{G_i} dA} + \frac{n'}{k_{L_i} dA} = \frac{n''}{K_{L_i} dA} \qquad [6.11]$$

La Ecuación [6.11] nos da la relación entre coeficientes individuales y globales.

Obsérvese que mientras que los coeficientes individuales y locales k_{G_i} y k_{L_i}, son independientes de la concentración, no ocurre lo mismo con los coeficientes globales y locales K_{G_i} y K_{L_i} que sí dependen de la concentración a través de los términos n' y n''. En el caso en que se cumpla con la Ley de Henry, es decir, caso en el que la línea de equilibrio es una recta, se tiene:

$$n' = n'' = H \qquad [6.12]$$

por lo que la Ecuación [6.11] quedaría de la forma siguiente:

$$\frac{1}{K_{G_i} dA} = \frac{1}{k_{G_i} dA} + \frac{H}{k_{L_i} dA} = \frac{H}{K_{L_i} dA} \qquad [6.13]$$

Las Ecuaciones [6.11] y [6.13] nos dan los valores de las distintas resistencias que el sistema de dos fases ofrece a la transferencia de materia de i:

$\frac{1}{K_{G_i} dA}$ = Resistencia global a la transferencia de materia del componente i, referida a la fase gaseosa como un todo.

$\frac{n''}{K_{L_i} dA}$ = Ídem referida a la fase líquida como un todo.

$\frac{1}{k_{G_i} dA}$ = Resistencia a la transferencia de materia del componente i ofrecida por la fase I.

$\frac{1}{k_{L_i} dA}$ = Ídem ofrecida por la fase II.

Pues bien, dependiendo de los valores relativos de $\frac{1}{k_{G_i} dA}$ y $\frac{1}{k_{L_i} dA}$, podemos decir que la transferencia de materia:

— Está controlada por la fase I si $\frac{1}{k_{G_i} dA} >> \frac{1}{k_{L_i} dA}$

— Está controlada por la fase II si $\frac{1}{k_{G_i} dA} << \frac{1}{k_{L_i} dA}$

— No está controlada por una u otra fase, si sus valores relativos son comparables.

Experimentalmente se ha llegado a la relación:

$$\frac{(\text{Concentración de soluto}) n'}{(\text{Presión total})} = \frac{c_s \cdot n'}{P} \qquad [6.14]$$

De manera que si se cumple:

$$\frac{c_s \cdot n'}{P} \begin{cases} < 5 \cdot 10^{-4} & \text{Probablemente controle la fase gaseosa} \\ > 0{,}2 & \text{Probablemente controle la fase líquida} \end{cases}$$

A veces la definición de los coeficientes de transferencia de materia se refieren a fuerzas impulsoras expresadas como diferencias de fracciones molares $(x_i - x_{i0})$; concentraciones másicas $(\rho_i - \rho_{i0})$, etc., haciéndose necesario el establecimiento de la relación existente entre los mismos. A continuación, a modo de ejemplo pasamos a establecer dicha relación para los siguientes casos:

— Fuerza impulsora expresada como una diferencia de fracciones molares $(x_i - x_{i0})$:

$$N_i\,dA = k_{G_i}(p_i - p_{i0})\,dA \qquad [6.15]$$

$$N_i\,dA = k_{xi}(x_i - x_{i0})\,dA \qquad [6.16]$$

Puesto que $p_i = P \cdot x_i$, podemos escribir:

$$N_i\,dA = k_{G_i}(Px_i - Px_{i0})\,dA = k_{G_i}P(x_i - x_{i0})\,dA = k_{xi}(x_i - x_{i0}) \qquad [6.17]$$

de donde:

$$k_{xi} = k_{G_i} \cdot P \qquad [6.18]$$

— Fuerza impulsora expresada como una diferencia de concentraciones másicas $(\rho_i - \rho_{i0})$:

$$n_i = N_i \cdot M_i \qquad [6.19]$$

n_i = Flujo en unidades másicas.
M_i = Peso molecular del componente i.
N_i = Flujo en unidades molares.

Podemos escribir:

$$\left.\begin{aligned} n_i\,dA &= N_i \cdot M_i \cdot dA = k_{\rho i}(\rho_i - \rho_{i0})\,dA \\ N_i\,dA &= k_{xi}(x_i - x_{i0}) \end{aligned}\right\} \quad \therefore \qquad \begin{matrix}[6.20]\\[6.21]\end{matrix}$$

$$\therefore \quad n_i = k_{\rho i}(\rho_i - \rho_{i0}) = k_{xi} \cdot M_i \cdot (x_i - x_{i0})$$

y puesto que se verifica:

$$\rho_{i0}\left(\frac{\text{masa de } i}{1 \text{ vol}}\right) = x_{i0}\left(\frac{\cancel{\text{moles de } i}}{\cancel{\text{moles totales}}}\right) M_i \left(\frac{\text{masa de } i}{\cancel{\text{mol de } i}}\right) c_t \left(\frac{\cancel{\text{moles totales}}}{1 \text{ vol}}\right) \qquad [6.22]$$

$$\therefore \quad \rho_{i0} = x_{i0} \cdot M_i \cdot c_t \qquad [6.23]$$

$$\therefore \quad \rho_i = x_i \cdot M_i \cdot c_t \qquad [6.24]$$

y sustituyendo:

$$n_i = k_{\rho i}(x_i \cdot M_i \cdot c_t - x_{i0} \cdot M_i \cdot c_i) = k_{\rho i} M_i c_t (x_i - x_{i0}) = k_{xi}(x_i - x_{i0}) M_i \qquad [6.25]$$

quedando por consiguiente:

$$k_{\rho i} c_t \cdot M_i = k_{xi} \cdot M_i \quad \therefore \quad k_{\rho i} = \frac{k_{xi}}{c_t} \qquad [6.26]$$

EJEMPLO 6.1.

Un gas que contiene un soluto A con una presión parcial de 0,12 atm se pone en contacto con un líquido con una concentración de A de 0,5 moles-gramo/litro.

Los coeficientes individuales de transferencia de materia k_G y k_L para el transporte de A en este sistema valen 120 mol-kg/[h · m^2 · atm] y 80 m/h, respectivamente.

Calcular:

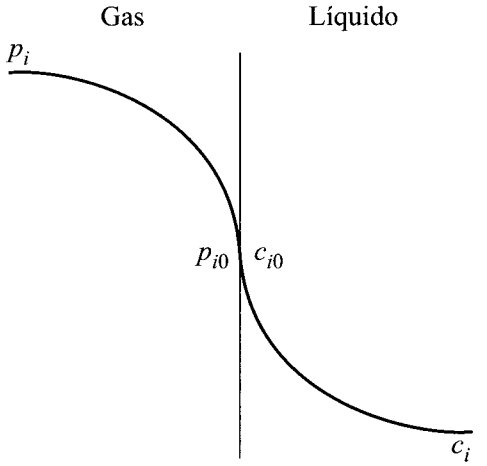
a) Los coeficientes globales K_G y K_L de transferencia de materia para el sistema en estudio.
b) Las condiciones reinantes en la interfase: p_{A0} y c_{A0}.
c) La densidad de flujo de transferencia de materia en moles-kg/[h · m^2].

Datos de equilibrio:

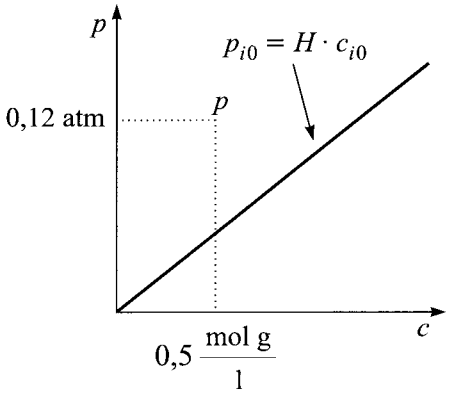
p_A(atm):	0,05	0,10	0,15
c_A[mol-g/l]:	1	2	3

Solución:

Representamos de forma esquematizada un elemento diferencial de superficie interfacial gas-líquido, con su correspondiente perfil de presiones y concentraciones:



En diagrama p-c se representa la línea de equilibrio, que resulta ser recta y por consiguiente cumple con la ley de Henry:



$$k_G = 120 \text{ mol kg/[h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{atm]}$$

$$k_L = 80 \text{ m/h}$$

p_A(atm): ..... 0,05 ..... 0,10 0,15

c_A(mol − g/l): 1 ..... 2 3

Se determina la constante H, de la ley de Henry:

$$H = \frac{p_{i0}}{c_{i0}}$$

$$p_{i0} = 0{,}05 \text{ atm} \quad ; \quad c_{i0} = 1 \text{ mol g/l}$$

$$H = \frac{0{,}005}{1} = 0{,}005 \frac{\text{atm}}{(\text{mol g/l})}$$

que quedaría en la forma siguiente:

$$p_{i0} = 0{,}05 c_{i0}$$

a) Teniendo en cuenta la relación entre coeficientes individuales y globales para este caso en particular:

$$\frac{1}{K_G dA} = \frac{1}{k_G dA} + \frac{H}{k_L dA} = \frac{H}{K_L dA}$$

sustituyendo valores, se obtiene el valor del coeficiente global para la fase gaseosa:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{120} + \frac{0{,}05}{80} = 8{,}96 \cdot 10^{-3} \quad \therefore \quad K_G = 111{,}6 \frac{\text{mol kg}}{[\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{atm}]}$$

Análogamente, para la fase líquida:

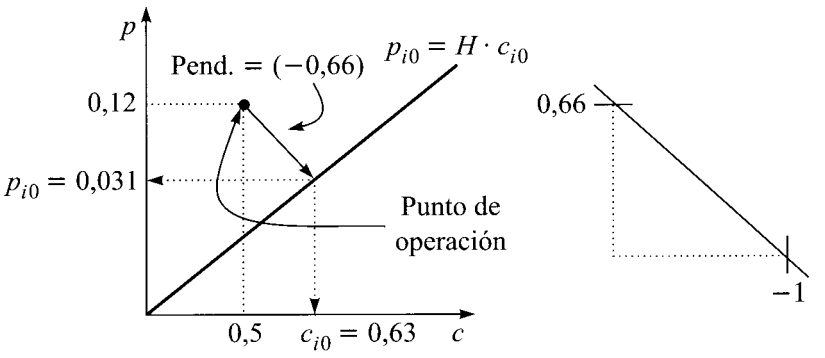
$$\frac{1}{K_G} = \frac{H}{K_l} \quad \therefore \quad K_L = HK_G = (0{,}05)(111{,}6) = 5{,}58 \text{ m/h}$$

b) La ecuación de la línea de unión es la siguiente:

$$\frac{p_i - p_{i0}}{c_i - c_{i0}} = -\frac{k_L}{k_G} = -\frac{80}{120} = -0{,}66$$

Operando gráficamente:

Se representa una recta con pendiente −0,66, y con cartabón y escuadra se traslada haciéndola pasar por el punto (0,12, 0,5). La intersección con la línea de equilibrio: $p_{i0} = H \cdot c_{i0}$ dará el valor de las coordenadas del punto, que resultan ser (0,031, 0,63), como puede observarse a continuación:



Gráficamente: $\begin{cases} p_{i0} = 0,031 \text{ atm} \\ c_{i0} = 0,63 \text{ mol g/l} \end{cases}$

Operando analíticamente:

$$\frac{0,12 - p_{i0}}{0,5 - c_{i0}} = -0,66 = \frac{0,12 - (0,05)c_{i0}}{0,56 - c_{i0}} \quad \therefore \quad c_{i0} = 0,63 \text{ mol g/l}$$

$$p_{i0} = HC_{i0} = (0,63)(0,05) = 0,0315 \text{ atm}$$

c) La densidad de flujo de materia será:

$$(N_A \cdot dA) = k_G dA(p_i - p_{i0}) = 120 \cdot dA(0,12 - 0,0315) \quad \therefore$$

$$N_A = 120(0,12 - 0,0315) = 10,62 \text{ mol g/(atm)(m}^2\text{)}$$

EJEMPLO 6.2.

Una columna de absorción de gases opera a una temperatura de 20 °C y una presión media de 1 atm.

El agua desciende en contracorriente con la fase gaseosa ascendente y absorbe anhídrido carbónico.

En la parte superior de la columna el agua entra libre de CO_2 y el contenido de este en el gas saliente es del 10% molar. En la base el agua que sale contiene 0,5 kg CO_2/m^3 H_2O y el gas que entra tiene una concentración de 30% molar de CO_2.

Los coeficientes individuales de transferencia de materia son:

$$k_L = 0,941 \frac{\text{kg } CO_2}{\left[\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \left(\frac{\text{kg } CO_2}{\text{m}^3 \text{ } H_2O}\right)\right]}$$

y

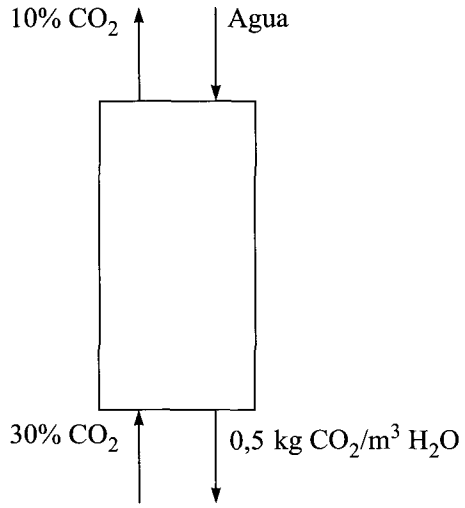
$$k_G = 1,1 \frac{\text{kg } CO_2}{[\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{atm}]}$$

La constante de Henry para las condiciones de operación vale:

$$H = 0{,}4 \text{ atm} \Big/ \left[\frac{\text{kg } CO_2}{\text{m}^3 \text{ } H_2O}\right]$$

Calcular los coeficientes globales de transferencia de materia K_G y K_L, y las concentraciones de ambas fases en la superficie interfacial, en la parte superior de la columna y en la base de la misma.

Solución:

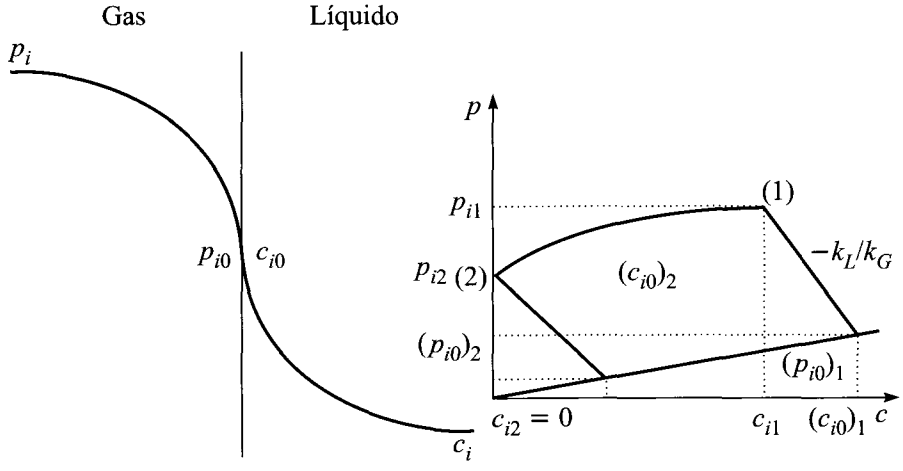


$$k_G = 1{,}1 \frac{\text{kg } CO_2}{[\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{atm}]}$$

$$k_L = 0{,}941 \frac{\text{kg } CO_2}{\left[\text{h} \cdot \text{m}^2 \left(\frac{\text{kg } CO_2}{\text{m}^3 \text{ } H_2O}\right)\right]}$$

$$H = 0{,}4 \frac{\text{atm}}{\left[\frac{\text{kg } CO_2}{\text{m}^3 \text{ } H_2O}\right]}$$

Representamos de forma esquematizada un elemento diferencial de superficie interfacial gas-líquido, con su correspondiente perfil de presiones y de concentraciones. También se representa en diagrama *p-c*: la línea de equilibrio, que cumple con la ley de Henry, y la línea de operación que conecta los puntos (1) y (2) extremos de la misma representativos de las condiciones en la base y el tope de la columna:



Determinación de los coeficientes globales:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{n'}{k_L} = \frac{n''}{K_L} \quad ; \quad n' = n'' = H \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} = \frac{H}{K_L} \tag{1}$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{1,1} + \frac{0,4}{0,941} = 0,909 + 0,425 = 1,334 \quad \therefore \quad K_G = 0,75 \ \frac{\text{kg CO}_2}{[\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{atm}]}$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{H}{K_L} = 1,334 = \frac{0,4}{K_L} \quad \therefore \quad K_L = 0,2998 \cong 0,3 \ \frac{\text{kg CO}_2}{\left[\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \dfrac{\text{kg CO}_2}{\text{m}^3}\right]}$$

Determinación de las concentraciones interfaciales:

$$\left.\begin{aligned} \frac{p_i - p_{i0}}{c_i - c_{i0}} = -\frac{k_L}{k_G} = -\frac{0,941}{1,1} = -0,855 \\ p_{i0} = Hc_{i0} = 0,4c_{i0} \end{aligned}\right\} \frac{p_i - 0,4c_{i0}}{c_i - c_{i0}} = -0,855 \tag{2}$$

Parte superior de la columna:

$$\left.\begin{aligned} p_{i2} = (0,10)(1) = 0,1 \text{ atm} \\ c_{i2} = 0 \end{aligned}\right\} (2) \rightarrow \frac{0,1 - 0,4(c_{i0})_2}{0 - (c_{i0})_2} = -0,855 \quad \therefore \quad (c_{i0})_2 = 0,0797 \ \frac{\text{kg CO}_2}{\text{m}^3 \text{ H}_2\text{O}}$$

$$(p_{i0})_2 = H(c_{i0})_2 = (0,4)(0,0797) = 0,03188 \text{ atm}$$

Base de la columna:

$$\left.\begin{aligned} p_{i1} = (0,3)(1) = 0,3 \text{ atm} \\ c_{i1} = 0,5 \ \frac{\text{kg CO}_2}{\text{m}^3 \text{ H}_2\text{O}} \end{aligned}\right\} (2) \rightarrow \frac{0,3 - 0,4(c_{i0})_1}{0,5 - (c_{i0})_1} = -0,855 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad (c_{i0})_1 = 0,58 \ \frac{\text{kg CO}_2}{\text{m}^3 \text{ H}_2\text{O}}$$

$$(p_{i0})_1 = (0,4)(0,58) = 0,232 \text{ atm}$$

EJEMPLO 6.3.

Para transferencia de materia por difusión molecular y convección forzada las variables características son:

— Longitud característica: D
— Coeficiente de difusión: D_{AB}
— Velocidad del fluido: V
— Concentración másica del fluido (densidad): ρ
— Viscosidad del fluido: μ
— Coeficiente de transferencia de materia: k_ρ

Para el caso en que pueda darse la convección natural también se debe incluir:

— La aceleración de la gravedad: g
— La diferencia de densidades: $\Delta\rho_A$

Demuéstrese que si se hace un análisis dimensional, se encontrarán los siguientes números adimensionales:

$$Sh = \frac{k_\rho D}{D_{AB}} = \text{n.}^\text{o} \text{ de Sherwood}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = \text{n.}^\text{o} \text{ de Schmidt}$$

$$Re = \frac{Dv\,\rho}{\mu} = \text{n.}^\text{o} \text{ de Reynolds}$$

$$Fr = \frac{v^2}{gD} = \text{n.}^\text{o} \text{ de Froude}$$

$$Gr = \frac{gD^3\rho\Delta\rho_A}{\mu^2} = \text{n.}^\text{o} \text{ de Grashof}$$

(n.° de Grashof para la transferencia de materia)

Solución:

Difusión y convección forzada

- Longitud característica: D
- Coeficiente de difusión: D_{AB}
- Velocidad del fluido: V
- Concentración másica del fluido: ρ
- Viscosidad: μ
- Coeficiente de transferencia de materia: k_ρ

Convección natural

- Aceleración de la gravedad: g
- Diferencia de densidades: $\Delta\rho_A$

Módulos

$$Sh = \frac{k_\rho D}{D_{AB}} = \text{n.}^\text{o} \text{ de Sherwood}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = \text{n.}^\text{o} \text{ de Schmidt}$$

$$Re = \frac{Dv\,\rho}{\mu} = \text{n.}^\text{o} \text{ de Reynolds}$$

$$Fr = \frac{v^2}{gD} = \text{n.}^\text{o} \text{ de Froude}$$

$$Gr = \frac{gD^3\rho\Delta\rho_A}{\mu^2} = \text{n.}^\text{o} \text{ de Grashof de concentración}$$

S. I.: M, L, t

$$k_\rho = \frac{k_x}{c_t} \quad \therefore \quad [k_\rho] = \frac{M}{L^2 \cdot t} \cdot \frac{L^3}{M} = \frac{L}{t}$$

$$[D] = L$$

$$[D_{AB}] = L^2/t$$

$$[\mu] = M/L \cdot t$$

$$[\rho] = M/L^3$$

$$[v] = L/t$$

$$[g] = L/t^2$$

$$[\Delta\rho_A] = M/L^3$$

Se organizan los siguientes productos adimensionales: π_1, π_2, π_3, π_4 y π_5, a partir de las variables D, μ y ρ, como se indica a continuación:

$$\pi_1 = D^a \cdot \mu^b \cdot \rho^c \cdot k_\rho \quad ; \quad \pi_2 = D^a \cdot \mu^b \cdot \rho^c \cdot D_{AB} \quad ; \quad \pi_3 = D^a \cdot \mu^b \cdot \rho^c \cdot v$$

$$\pi_4 = D^a \cdot \mu^b \cdot \rho^c \cdot g \quad ; \quad \pi_5 = D^a \cdot \mu^b \cdot \rho^c \cdot \Delta\rho_A$$

— π_1:

$$L^a \left(\frac{M}{L \cdot t}\right)^b \left(\frac{M}{L^3}\right)^c \cdot \frac{L}{t}$$

$$\left.\begin{array}{l} L\text{: } 0 = a - b - 3c + 1 \\ t\text{: } 0 = -b - 1 \\ M\text{: } 0 = b + c \end{array}\right\} \begin{array}{l} a = 1 \\ b = -1 \\ c = 1 \end{array} \qquad \pi_1 = \frac{D\rho}{\mu} k_\rho$$

— π_2:

$$L^a \left(\frac{M}{L \cdot t}\right)^b \left(\frac{M}{L^3}\right)^c \cdot \frac{L^2}{t}$$

$$\left.\begin{array}{l} L\text{: } 0 = a - b - 3c + 2 \\ M\text{: } 0 = b + c \\ t\text{: } 0 = -b - 1 \end{array}\right\} \begin{array}{l} a = 0 \\ b = -1 \\ c = 1 \end{array} \qquad \pi_2 = \frac{\rho}{\mu} D_{AB} = \frac{1}{Sc}$$

— π_3:

$$L^a \left(\frac{M}{L \cdot t}\right)^b \left(\frac{M}{L^3}\right)^c \cdot \frac{L}{t}$$

$$\left.\begin{array}{l} L\text{: } 0 = a - b - 3c + 1 \\ M\text{: } 0 = b + c \\ t\text{: } 0 = -b - 1 \end{array}\right\} \begin{array}{l} a = 1 \\ b = -1 \\ c = 1 \end{array} \qquad \pi_3 = \frac{Dv\rho}{\mu} = Re$$

— π_4:

$$L^a\left(\frac{M}{L\cdot t}\right)^b\left(\frac{M}{L^3}\right)^c\cdot\frac{L}{t^2}$$

$$\left.\begin{array}{ll} L\colon 0=a-b-3c+1 & a=3 \\ M\colon 0=b+c & b=-2 \\ t\colon 0=-b-2 & c=2 \end{array}\right\} \qquad \pi_4=\frac{D^3\rho^2}{\mu^2}\,g$$

— π_5:

$$L^a\left(\frac{M}{L\cdot t}\right)^b\left(\frac{M}{L^3}\right)^c\left(\frac{M}{L^3}\right)$$

$$\left.\begin{array}{ll} L\colon 0=a-b-3c-3 & a=0 \\ M\colon 0=b+c+1 & b=0 \\ t\colon 0=-b & c=-1 \end{array}\right\} \qquad \pi_5=\frac{\Delta\rho_A}{\rho}$$

$$\frac{\pi_1}{\pi_2}=\frac{D\rho k_\rho}{\mu}\,\frac{\mu}{\rho D_{AB}}=\frac{k_\rho D}{D_{AB}}=Sh$$

$$\frac{1}{\pi_2}=\frac{\mu}{D_{AB}\rho}=\frac{v}{D_{AB}}=Sc$$

$$\pi_3=\frac{Dv\rho}{\mu}=Re$$

$$\frac{\pi_3^2}{\pi_4}=\frac{\mu^2}{D^3\rho^2 g}\,\frac{D^2v^2\rho^2}{\mu^2}=\frac{v^2}{Dg}=Fr$$

$$\pi_4\cdot\pi_5=\frac{D^3\rho^2 g}{\mu^2}\,\frac{\Delta\rho_A}{\rho}=\frac{D^3\rho g}{\mu^2}\,\Delta\rho_A=Gr$$

$$k_x=c_t k_p \rightarrow Sh=\frac{k_x D}{c_t D_{AB}}$$

llegándose a las dos siguientes relaciones fundamentales:

$Sh = Sh\ (Re, Sc)$ para convección forzada

$Sh = Sh\ (Gr, Sc)$ para convección natural

Habría que experimentar para encontrar la relación empírica entre el módulo Sh y los correspondientes de *Re* y *Sc* por una parte y por otra parte entre *Sh* y los correspondientes de *Gr* y *Sc*.

A continuación a modo de ejemplo se indican las expresiones encontradas por:

Sherwood y Gilliland: $Sh = 0{,}023\ Re^{0{,}83}\cdot Sc^{1/3}$

Otros: $Sh = 0{,}023\ Re^{0{,}8}\cdot Sc^{1/3}$

6.3. Ecuaciones de diseño

En la Figura 6.4 se representa de forma esquemática una columna de relleno en donde se ponen en contacto en contracorriente dos fases I y II, que a efectos de simplificación se supondrán líquida y gaseosa respectivamente.

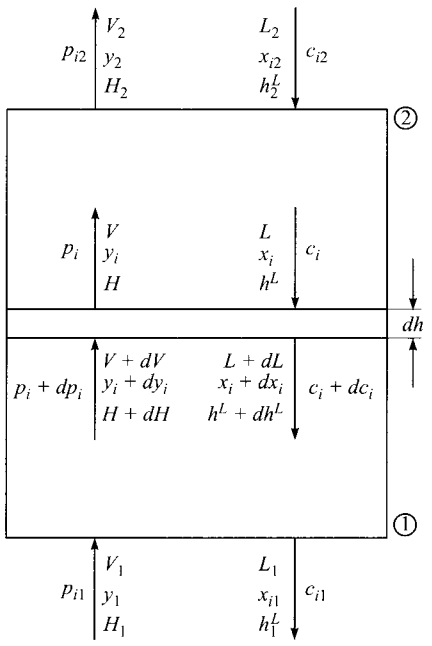


Figura 6.4. Representación esquemática de una columna de relleno en la que se ponen en contacto continuo en contracorriente dos fases I y II, que para simplificar suponemos líquida y gaseosa respectivamente.

La corriente líquida baja a lo largo de la columna mojando la superficie del relleno, pero nunca inundándolo, y la corriente gaseosa sube fluyendo por los intersticios del relleno humedecido. Se utilizará la siguiente nomenclatura:

① = Base de la columna.
② = Tope de la columna.
L = Caudal molar de la fase I (líquida). El subíndice indicará a qué sección se considera.
V = Ídem de la fase II (gaseosa). El subíndice indicará a qué sección se considera.
x_i = Fracción molar del componente i en la fase I (líquida).
c_i = Concentración molar del componente i.
y_i = Fracción molar del componente i en la fase II (gaseosa).
p_i = Presión parcial del componente i en la fase II (gaseosa).
H = Entalpía específica de la corriente gaseosa (fase II).
h^L = Ídem de la corriente líquida (fase I).
A = Área interfacial para la transferencia.

S = Área de la sección transversal de la columna.

h = Altura de la columna.

a = Área interfacial de la superficie mojada por unidad de volumen de relleno.

Para un elemento dh, de altura de columna, se puede escribir:

$$dA = a\,S\,dh \qquad [6.27]$$

En régimen estacionario de funcionamiento se tiene:

$$N_i(a\,S\,dh) = k_{G_i}a(p_i - p_{i0})S\,dh = k_{L_i}a(c_{i0} - c_i)S\,dh = \\ = K_{G_i}a(p_i - p_{ie})S\,dh = K_{L_i}a(c_{ie} - c_i)S\,dh \qquad [6.28]$$

Hay que hacer notar que a veces los coeficientes de transferencia de materia pueden incluir el parámetro a, apareciendo en la forma: $(k_{G_i}a)$, $(k_{L_i}a)$, $(K_{G_i}a)$ y $(K_{L_i}a)$, recibiendo entonces el nombre genérico de coeficiente volumétrico de transferencia de materia, individual para la fase gaseosa o para la fase líquida: $(k_{G_i}a)$ o $(k_{L_i}a)$, o global para la fase gaseosa o para la fase líquida: $(K_{G_i}a)$ o $(K_{L_i}a)$.

Haciendo un balance de materia en el elemento diferencial de altura de columna, dh, se tiene:

$$-d(V\cdot y_i) = -d(L\cdot x_i) \qquad [6.29]$$

De [6.26] y [6.27]:

$$N_i(a\,S\,dh) = k_{G_i}aP(y_i - y_{i0})S\,dh = K_{G_i}aP(y_i - y_{ie})S\,dh = -d(V\cdot y_i) = \\ = k_{L_i}ac_t(x_{i0} - x_i)S\,dh = K_{L_i}ac_t(x_{ie} - x_i)S\,dh = -d(L\cdot x_i) \qquad [6.30]$$

Haciendo un balance de energía:

$$-d(V\cdot H) = -d(L\cdot h^L) = -\sum_i d(V\cdot y_i\cdot \bar{H}_i) + Ua(T^L - T^V)S\,dh \qquad [6.31]$$

donde:

$\bar{H}_i$ = Es la entalpía molar parcial del componente i.

U = Es el coeficiente global de transmisión de calor entre fase I (líquida) y fase II (gaseosa).

T^L = Es la temperatura de la fase I (líquida).

T^V = Es la temperatura de la fase II (gaseosa).

Para los sistemas con comportamiento isotermo, las Ecuaciones [6.30] constituirán las correspondientes de diseño que habrá que integrar. Si el sistema fuera no isotermo habrá que considerar conjuntamente tanto el conjunto de Ecuaciones [6.30] como el [6.31].

7 Absorción

7.1. Introducción

7.2. Ecuaciones de diseño para columnas de relleno
- 7.2.1. Resistencia en la fase gaseosa controlante
- 7.2.2. Resistencia en la fase líquida controlante
- 7.2.3. Ambas resistencias son significativas

7.3. Ecuaciones de diseño para el caso particular de mezclas diluidas
- 7.3.1. Relaciones entre las alturas de las unidades de tansferencia
- 7.3.2. Resistencia en la fase gaseosa controlante
- 7.3.3. Resistencia en la fase líquida controlante
- 7.3.4. Ambas resistencias son significativas

7.4. Métodos de resolución
- 7.4.1. Integración gráfica
- 7.4.2. Integración numérica

7.5. Método de Colburn

7.6. Ecuaciones de diseño para mezclas concentradas en función del número de unidades de transferencia y de la altura de la unidad de transferencia

7.7. Condiciones límites de operación

7.8. Efectos caloríficos

7.9. Ejemplos

7.1. Introducción

Considérese la absorción de un solo componente de una fase gaseosa multicomponente por una fase líquida de distinta naturaleza. A todos los efectos podemos considerar la fase gaseosa como constituida por:

— El componente que se transfiere a la fase líquida, o componente transferible, y
— El resto de los componentes que sólo actúan como conjunto portador, o «componente» portador.

Análogamente podemos considerar a la fase líquida como constituida por:

— El componente transferido desde la fase gaseosa, o componente transferible y
— El resto de los componentes, o «componente» portador para dicha fase.

En la Figura 7.1 se representa de forma esquemática una columna de relleno donde se va a llevar a cabo la operación de absorción, con la fase líquida que cae desde el tope de la columna en contracorriente con la fase gaseosa que asciende por la misma.

Utilizaremos la siguiente nomenclatura:

L' = Caudal molar de componente portador en fase líquida, [mol/s] o [Kmol/h].

V' = Ídem en la fase gaseosa, [mol/s] o [Kmol/h].

c = Concentración molar de componente transferible en la fase líquida, [mol/l] o [Kmol/m^3].

X = Razón molar de componente transferible a componente portador en la fase líquida:

$$\left[\frac{\text{mol de transferible}}{\text{mol de portador}}\right] \text{o} \left[\frac{\text{Kmol de transferible}}{\text{Kmol de portador}}\right]$$

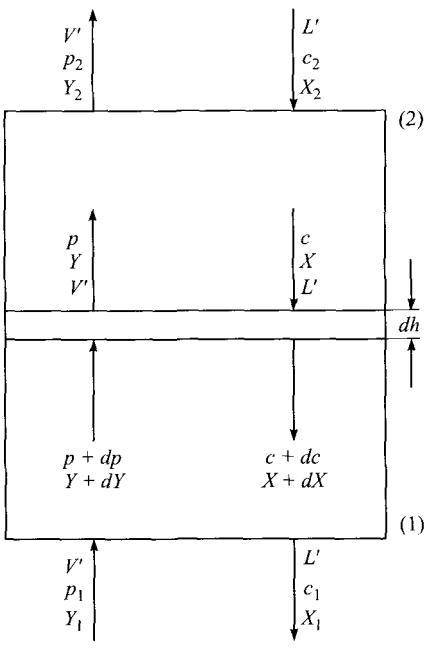


Figura 7.1. Representación esquemática de una columna de relleno para absorción.

p = Presión parcial del componente transferible en la fase gaseosa, [mmHg] o [atm]

Y = Razón molar de componente transferible a componente portador en la fase gaseosa:

$$\left[\frac{\text{mol de transferible}}{\text{mol de portador}}\right] \text{ o } \left[\frac{\text{Kmol de transferible}}{\text{Kmol de portador}}\right]$$

Los subíndices 1 y 2 se refieren a la base y al tope de la columna respectivamente.

7.2. Ecuaciones de diseño para columnas de relleno

Considérese un elemento dh de altura de la columna de relleno, en el mismo se verificará:

— La fase líquida descendente caracterizada por las variables: c, X, L' al pasar por el elemento de columna quedará ahora incrementada en el componente transferido desde la fase gaseosa, por lo que al salir del elemento diferencial de columna quedará representada por: $c + dc$, $X + dX$, L'.

— La fase gaseosa ascendente caracterizada por las variables: $p + dp$, $Y + dY$ al pasar por el elemento de columna quedará disminuida en el componente que transfiere a la fase líquida, por lo que al salir del elemento diferencial de columna quedará representada por: p, Y, V'.

Representemos por:

P = Presión total de todos los componentes de la fase gaseosa, [mmHg] o [atm].

c_t = Concentración total de todos los componentes de la fase líquida, [mol/l] o [Kmol/m^3].

Podemos establecer las siguientes ecuaciones de relación:

$$Y = \frac{p}{P - p} \qquad [7.1]$$

y

$$X = \frac{c}{c_t - c} \qquad [7.2]$$

Un balance de materia en torno al elemento dh de altura de columna nos lleva a las siguientes ecuaciones:

$$-V'\,dY = -L'\,dX \qquad [7.3]$$

y

$$-V'\frac{P}{(P-p)^2}\,dp = -L'\frac{c_t}{(c_t - c)^2}\,dc \qquad [7.4]$$

La integración de la Ecuación [7.3] que incluya el tope de la columna hasta cualquier altura de la misma nos permite encontrar:

$$[7.3] \rightarrow \qquad V'(Y - Y_2) = L'(X - X_2) \quad \therefore \quad Y = \frac{L'}{V'}X + \left[Y_2 - \frac{L'}{V'}X_2\right] \qquad [7.5]$$

o

$$V'\left(\frac{p}{P-p} - \frac{p_2}{P-p_2}\right) = L'\left(\frac{c}{c_t - c} - \frac{c_2}{c_t - c_2}\right) \qquad [7.6]$$

ecuaciones representativas de la línea de operación:

— La Ecuación [7.5], es una línea recta en un diagrama Y frente a X.
— La Ecuación [7.6], es una línea curva en un diagrama p-c.

En las Figuras 7.2 y 7.3 se representan: línea de operación y línea de equilibrio tanto para la operación de absorción como la operación de desabsorción en un diagrama p-c y en un diagrama Y-X respectivamente.

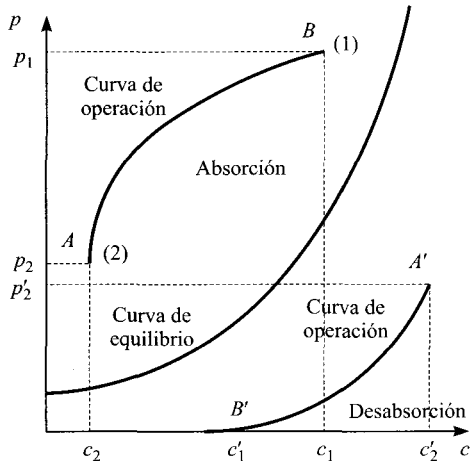


Figura 7.2. Representación en diagrama p-c, de las líneas de operación y de equilibrio para la absorción y la desabsorción.

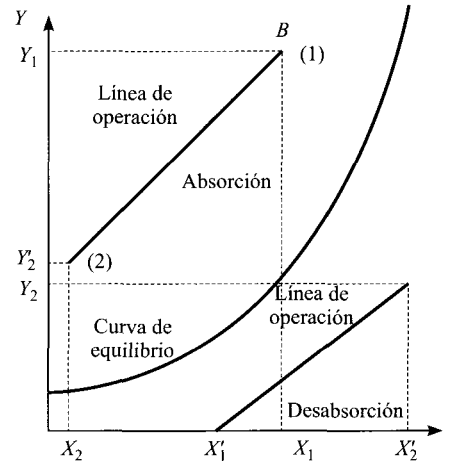


Figura 7.3. Representación en diagrama Y-X, de las líneas de operación y de equilibrio para la absorción y la desabsorción.

Es de observar como la línea de operación siempre está por encima de la curva de equilibrio en la operación de absorción; mientras que estará por debajo de la curva de equilibrio en la operación de desabsorción.

Representemos por:

S = Sección transversal de la columna de relleno [m^2].
a = Superficie mojada por la fase líquida por unidad de volumen de lecho [m^2/m^3].
N = Caudal por unidad de superficie de componente transferible desde la fase gaseosa a la líquida, $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right]$ o $\left[\frac{\text{Kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right]$.

Igualando los términos de balance de materia en el elemento diferencial de altura de columna, dh, a los correspondientes de transferencia, para el caso de absorción en estado estacionario se tiene:

$$N(a\,S\,dh) = k_G \cdot a(p - p_0)S\,dh = k_L a(c_0 - c)S\,dh = K_G a(p - p_e)S\,dh = \\ = K_L a(c_e - c)S\,dh = -V' \frac{P}{(P-p)^2}\,dp = -L' \frac{c_t}{(c_t - c)}\,dc \qquad [7.7]$$

Igualando cada término de balance de materia con el correspondiente de transferencia, bien sea referido a la fase gaseosa individual o global, o a la fase líquida individual o global se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$-V' \frac{P}{(P-p)^2}\, dp = k_G a(p - p_0) S\, dh \qquad [7.8]$$

$$-V' \frac{P}{(P-p)^2}\, dp = K_G a(p - p_e) S\, dh \qquad [7.9]$$

$$-L' \frac{c_t}{(c_t - c)^2}\, dc = k_L a(c_0 - c) S\, dh \qquad [7.10]$$

$$-L' \frac{c_t}{(c_t - c)^2}\, dc = K_L a(c_e - c) S\, dh \qquad [7.11]$$

Integrando las Ecuaciones [7.8], [7.9], [7.10] y [7.11] se obtienen respectivamente las siguientes ecuaciones:

$$h = \frac{V'}{S} \int_{p_2}^{p_1} \frac{P\, dp}{k_G a(P-p)^2 (p - p_0)} \qquad [7.12]$$

$$h = \frac{V'}{S} \int_{p_2}^{p_1} \frac{P\, dp}{K_G a(P-p)^2 (p - p_e)} \qquad [7.13]$$

$$h = \frac{L'}{S} \int_{c_2}^{c_1} \frac{dc}{k_L a c_t \left(1 - \frac{c}{c_t}\right)^2 (c_0 - c)} \qquad [7.14]$$

$$h = \frac{L'}{S} \int_{c_2}^{c_1} \frac{dc}{K_L a c_t \left(1 - \frac{c}{c_t}\right)^2 (c_e - c)} \qquad [7.15]$$

Se ha llegado pues a las ecuaciones de diseño de la columna de absorción:

La Ecuación [7.12]: en función del coeficiente individual y local del componente transferible en la fase gaseosa.

La Ecuación [7.13]: en función del coeficiente global y local del componente transferible referido a la fase gaseosa.

La Ecuación [7.14]: en función del coeficiente individual y local del componente transferible en la fase líquida.

La Ecuación [7.15]: en función del coeficiente global y local del componente transferible referido a la fase líquida.

Disponemos de cuatro ecuaciones de diseño y la elección de la misma dependerá de los coeficientes de transferencia disponibles, así como de los valores relativos de los mismos uno respecto de otro.

Queda claro que los coeficientes individuales y globales referidos a la fase gas o fase líquida, normales o volumétricos, deben quedar dentro del signo integral, pues variarán sin lugar a dudas a lo largo de toda la columna por variar la concentración de las fases a cada altura de la misma. Así que para una solución gráfica o numérica de cualesquiera de las Ecuaciones [7.12] a [7.15], habría que operar de la forma siguiente:

Para cada punto de la línea de operación (P, c) encontrar los correspondientes coeficientes de transferencia de materia, normales o volumétricos, individuales o globales, la pendiente de la correspondiente línea de unión y con la misma las condiciones de equilibrio (p_0, c_0) o los (p_e, c_e). A continuación habría que resolver la integral por procedimiento gráfico o numérico. Una vez encontrado el valor de la integral, se multiplicará éste por el factor correspondiente que le acompaña de acuerdo con la ecuación que se utilice.

7.2.1. Resistencia en la fase gaseosa controlante

Recordemos la relación entre coeficientes de transferencia individuales y globales, normales o volumétricos, dada por [6.11]:

$$\frac{1}{K_G \cdot dA} = \frac{1}{k_G \cdot dA} + \frac{n'}{k_L \cdot dA} = \frac{n''}{K_L \cdot dA} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{1}{K_G \cdot a\,dA} = \frac{1}{k_G \cdot a\,dA} + \frac{n'}{k_L \cdot a\,dA} = \frac{n''}{K_L \cdot a\,dA} \qquad [6.11]$$

Siempre que controle la resistencia en la fase gaseosa se tiene que verificar:

$$r_L = \frac{1}{k_L a\, S\, dh} \cong 0 \quad \therefore \quad k_L \cong \infty \qquad [7.16]$$

En la Figura 7.4 se representa de forma esquemática la transferencia de materia desde la fase gaseosa a la fase líquida. Se puede observar la nula resistencia que ofrece la fase líquida por el perfil plano de concentraciones que presenta.

En la Figura 7.5 se representa gráficamente en diagrama p-c, las líneas de operación, de unión y de equilibrio. En este caso la línea de unión es vertical.

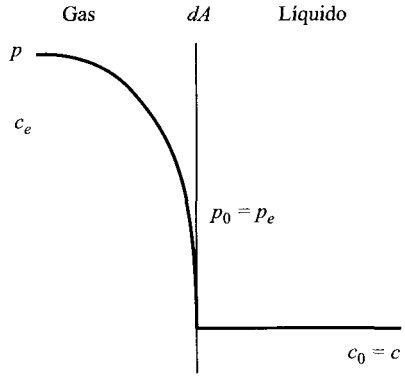


Figura 7.4. Representación esquemática de la transferencia de materia desde la fase gaseosa a la fase líquida. Resistencia en la fase gaseosa controlante.

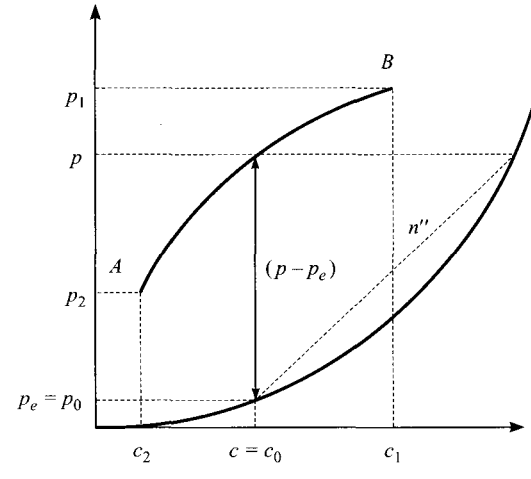


Figura 7.5. Representación gráfica en diagrama p-c, de las líneas de operación, equilibrio y unión. Resistencia en la fase gaseosa controlante.

Se puede llegar al establecimiento de las ecuaciones siguientes:

$$c = c_0 \quad ; \quad -\frac{k_L}{k_G} = -\infty \quad \therefore \quad \text{recta de unión vertical} \quad ; \quad p_e = p_0 \qquad [7.17]$$

$$\frac{n'}{k_L} = \frac{n'}{\infty} = 0 \rightarrow \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \overset{\circ}{\cancel{\frac{n'}{k_L}}} = \frac{n''}{K_L} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_G a} + \overset{\circ}{\cancel{\frac{n'}{k_L a}}} = \frac{n''}{K_L a} \qquad [7.18]$$

$$\therefore \quad K_G a = k_G a \qquad [7.19]$$

Es decir, en este caso es indistinto utilizar el coeficiente de transferencia de materia individual o el global, referido a la fase gaseosa, debiendo utilizarse las Ecuaciones de diseño [7.12] o [7.13].

7.2.2. Resistencia en la fase líquida controlante

Se debe cumplir que la resistencia a la transferencia en la fase gaseosa es nula y podemos escribir:

$$r_G = \frac{1}{k_G a\, S\, dh} \cong 0 \quad \therefore \quad k_G \cong \infty \qquad [7.20]$$

En la Figura 7.6 se representa de forma esquemática la transferencia de materia desde la fase gaseosa a la fase líquida. Se puede observar la nula resistencia que ofrece la fase gaseosa, por el perfil plano de presiones que presenta.

En la Figura 7.7 se representa gráficamente en diagrama *p-c* las líneas de operación, de unión y de equilibrio. En este caso, la línea de unión es horizontal.

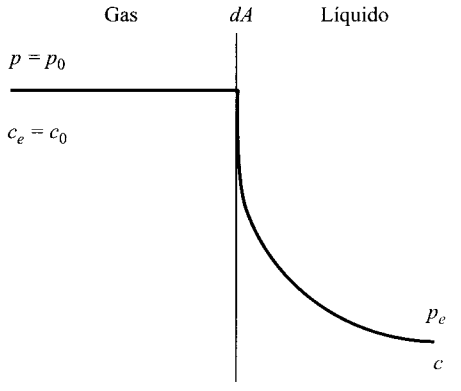


Figura 7.6. Representación esquemática de la transferencia de materia desde la fase gaseosa a la fase líquida. Resistencia en la fase líquida controlante.

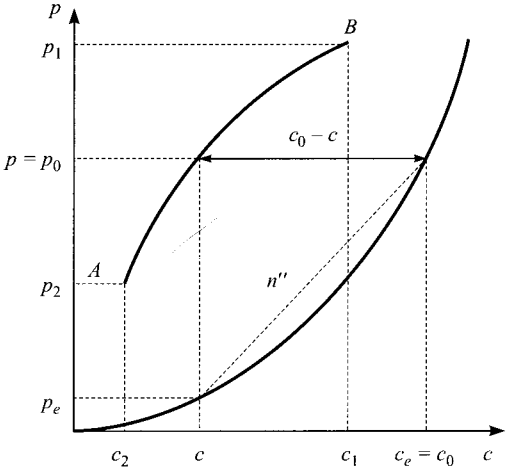


Figura 7.7. Representación gráfica en diagrama *p-c*, de las líneas de operación, equilibrio y unión. Resistencia en la fase líquida controlante.

Se puede llegar al establecimiento de las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{k_L}{k_G} = -\frac{k_L}{\infty} = 0 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \text{Recta de unión horizontal} \quad ; \quad p = p_0 \quad ; \quad c_e = c_0 \qquad [7.21]$$

$$n' = n'' \qquad [7.22]$$

$$K_L a = k_L a \qquad [7.23]$$

7.2.3. Ambas resistencias son significativas

Utilizando las ecuaciones de transferencia tanto en la fase gaseosa como en la líquida se tiene:

$$k_G a(p - p_0) S\,dh = k_L a(c_0 - c) S\,dh \quad \therefore \quad \frac{p - p_0}{c - c_0} = -\frac{k_L}{k_G} = -\frac{k_L a}{k_G a} \qquad [7.24]$$

En la Figura 7.8 se representa de forma esquemática la transferencia de materia desde la fase gaseosa a la fase líquida. Ambos perfiles, de presión o de concentración, demuestran que las resistencias ejercidas a la transferencia de materia tanto por la fase gaseosa como por la líquida son comparables.

En la Figura 7.9 se representa en diagrama *p-c* las líneas de operación, de unión y de equilibrio. En este caso la línea de unión es inclinada (ni vertical ni horizontal). Su pendiente viene dada por la Ecuación [7.24].

En este caso se puede utilizar cualesquiera de las cuatro Ecuaciones de diseño: [7.12], [7.13], [7.14] y [7.15].

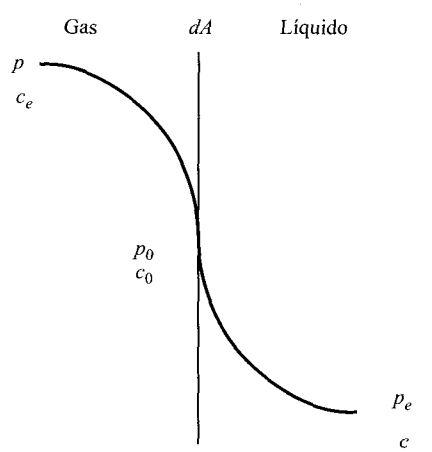


Figura 7.8. Representación esquemática de la transferencia de materia desde la fase gaseosa a la fase líquida. La resistencia opuesta por cada una de las fases es significativa.

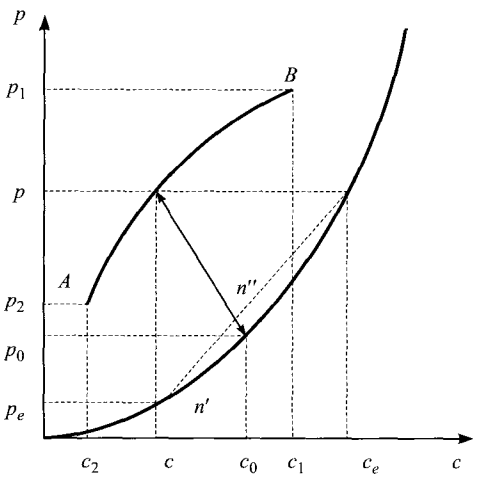


Figura 7.9. Representación gráfica en diagrama *p-c*, de las líneas de operación, equilibrio y unión. Resistencia opuesta por cada una de las fases es significativa.

7.3. Ecuaciones de diseño para el caso particular de mezclas diluidas

Para el caso particular de absorción de un componente en una mezcla gaseosa cuya concentración sea inferior al 12% el problema de diseño se simplifica. En efecto, para bajas concentraciones de soluto podemos establecer la relación aproximada entre la razón molar Y, y la fracción molar y, para la fase gaseosa:

$$Y = \frac{p}{P - p} \cong \frac{p}{P} = y \qquad [7.25]$$

Análogamente entre la razón molar X, y la fracción molar x, para la fase líquida:

$$X = \frac{c}{c_t - c} \cong \frac{c}{c_t} = x \qquad [7.26]$$

La relación entre el caudal de gas total y el caudal de portador tomará la forma dada por:

$$V = V'(1 + Y) \cong V' \qquad [7.27]$$

y análogamente para la fase líquida:

$$L = L'(1 + X) \cong L' \qquad [7.28]$$

Igualando los términos de balance de materia realizado sobre un elemento dh de altura de columna, y los correspondientes de transferencia que consideran los coeficientes individuales y globales tanto para la fase gaseosa como para la fase líquida teniendo en cuenta las Ecuaciones [7.25] a [7.28], se obtienen las relaciones siguientes:

$$\begin{aligned} N(aS\,dh) &= k_G aP(Y - Y_0)S\,dh = K_G aP(Y - Y_e)S\,dh = -V'\,dY = \\ &= k_L ac_t(X_0 - X)S\,dh = K_L ac_t(X_e - X)S\,dh = -L'\,dX \end{aligned} \qquad [7.29]$$

Igualando cada término de balance de materia con el correspondiente de transferencia, bien sea referido a la fase gaseosa individual o global, o a la fase líquida individual o global se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$-V'\,dY = k_G aP(Y - Y_0)S\,dh \qquad [7.30]$$

$$-L'dX = k_L ac_t(X_0 - X)S\,dh \qquad [7.31]$$

$$-V'\,dY = K_G aP(Y - Y_e)S\,dh \qquad [7.32]$$

$$-L'\,dX = K_L ac_t(X_e - X)S\,dh \qquad [7.33]$$

Integrando:

[7.30] $\rightarrow$

$$h = \frac{V'/S}{k_G aP}\int_{Y_2}^{Y_1}\frac{dY}{Y - Y_0} \qquad [7.34]$$

$$H_G \qquad N_G$$

$$\therefore \quad h = H_G \cdot N_G$$

donde:

H_G = Es la altura de la unidad de transferencia para la fase gaseosa.
N_G = El número de unidades de transferencia referido a dicha fase.

[7.31] → $$h = \underbrace{\frac{L'/S}{k_L a c_t}}_{H_L} \underbrace{\int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{X_0 - X}}_{N_L} \qquad [7.35]$$

$$\therefore \quad h = H_L \cdot N_L$$

donde:

H_L = Es la altura de la unidad de transferencia para la fase líquida.
N_L = El número de unidades de transferencia referido a dicha fase.

[7.32] → $$h = \underbrace{\frac{V'/S}{K_G a P}}_{H_{GL}} \underbrace{\int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_e}}_{N_{GT}} \qquad [7.36]$$

$$\therefore \quad h = H_{GT} \cdot N_{GT}$$

donde:

H_{GT} = Es la altura de la unidad de transferencia referida a la fase gaseosa global.
N_{GT} = El número de unidades de transferencia referido a dicha fase global.

[7.33] → $$h = \underbrace{\frac{L'/S}{K_L a c_t}}_{H_{LT}} \underbrace{\int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{X_e - X}}_{N_{LT}} \qquad [7.37]$$

$$\therefore \quad h = H_{LT} \cdot N_{LT}$$

donde:

H_{LT} = Es la altura de la unidad de transferencia referida a la fase líquida global.
N_{LT} = El número de unidades de transferencia referido a dicha fase líquida global.

De acuerdo pues con las Ecuaciones [7.34] a [7.37], para la determinación de la altura de la columna se requiere conocer:

— La altura de la unidad de transferencia.
— El número de unidades de transferencia.

El valor de la altura de la unidad de transferencia se obtiene sustituyendo los correspondientes valores de los coeficientes individuales o globales y caudales de portador en fase gaseosa o líquida, en las respectivas expresiones para la misma, sin más problema. No ocurre lo mismo cuando deseamos encontrar el número de unidades de transferencia que viene dado por una integral que habrá que resolver de forma gráfica o numérica, en la mayoría de los casos. Para ello necesitaremos relacionar las condiciones de operación, con las correspondientes de equilibrio, mediante la ecuación de la correspondiente línea de unión. Para ello operaremos como sigue:

Igualando los términos de la ecuación de transferencia para la fase gaseosa y la fase líquida de la Ecuación [7.29] se tiene la siguiente expresión:

$$k_G aP(Y - Y_0)S\,dh = k_L ac_t(X_0 - X)S\,dh \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{Y - Y_0}{X - X_0} = -\frac{k_L a}{k_G a}\frac{c_t}{P} \qquad [7.38]$$

que nos da la relación entre las condiciones de operación y las correspondientes de equilibrio. La recta de unión, representada por la Ecuación [7.38] tiene por pendiente la relación $-k_L \cdot a \cdot c_t/k_G \cdot a \cdot P$, y pasa por los puntos: (Y_0, X_0) de equilibrio, y (Y, X) de operación.

7.3.1. Relaciones entre las alturas de las unidades de transferencia

Recordando la relación entre coeficientes volumétricos globales e individuales para la transferencia de materia y haciendo las correspondientes transformaciones que se expresan a continuación, se llega a la Ecuación [7.38] que nos da la relación entre la altura de la unidad de transferencia para la fase gaseosa global H_{GT} y las correspondientes para las fases gaseosa individual H_G, y líquida individual H_L respectivamente:

$$[7.38]: \quad \frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_G a} + \frac{n'}{k_L a} = \frac{n''}{K_L a}$$

$$\frac{1}{K_G a}\frac{V'/S}{P} = \frac{1}{k_G a}\frac{V'/S}{P} + \frac{n'}{k_L a}\frac{V'/S}{P}\left(\frac{H_L}{L'/S}k_L ac_t\right)$$

$$H_{GT} = \frac{V'/S}{K_G aP} \quad ; \quad \left[H_L = \frac{L'/S}{k_L ac_t} \quad \therefore \quad \frac{H_L}{L'/S}k_L ac_t = 1\right]$$

$$H_G = \frac{V'/S}{k_G aP}$$

$$H_{GT} = \frac{V'/S}{P}\frac{1}{K_G a} = \frac{V'/S}{P}\left[\frac{1}{k_G a} + \frac{n'}{k_L a}\right] =$$

$$= \frac{V'/S}{k_G aP} + \frac{(V'/S)n'}{k_L aP}\left(\frac{H_L}{L'/S}\cdot k_L ac_t\right) = H_G + \frac{(V'/S)n'c_t}{P\cdot(L'/S)}\cdot H_L \quad \therefore$$

$$\therefore \quad H_{GT} = H_G + \left(\frac{n'}{L'/V'}\right)\left(\frac{c_t}{P}\right)H_L \qquad [7.39]$$

Análogamente como queda expresado en las relaciones que se dan a continuación se llega a la Ecuación [7.40] que nos da la relación entre la altura de la unidad de transferencia global para la fase líquida H_{LT} y las correspondientes para la fase líquida individual H_L y gaseosa individual H_G, respectivamente:

$$H_{LT} = \frac{L'/S}{K_L a c_t} \quad ; \quad H_G = \frac{V'/S}{k_G a P} \quad \therefore \quad \frac{1}{k_G a} = \frac{H_G \cdot P}{V'/S}$$

$$\frac{1}{K_L a} = \frac{1}{n''}\left[\frac{1}{k_G a} + \frac{n'}{k_L a}\right] = \frac{1}{n''}\left[\frac{H_G \cdot P}{V'/S} + \frac{n' c_t \cdot H_L}{L'/S}\right]$$

$$\left[H_L = \frac{L'/S}{k_L a c_t} \quad \therefore \quad \frac{1}{k_L a} = \frac{H_L c_t}{L'/S}\right]$$

$$\frac{1}{K_L a}\frac{L'/S}{c_t} = H_{LT} = \frac{1}{n''}\frac{L'/S}{c_t}\left[\frac{P \cdot H_G}{V'/S} + n'\frac{H_L c_t}{L'/S}\right] = \frac{L'/S}{V'/S}\frac{1}{n''}\frac{P}{c_t} \cdot H_G + \frac{n'}{n''} H_L$$

$$H_{LT} = \left(\frac{L'/V'}{n''}\right)\left(\frac{P}{c_t}\right)H_G + \left(\frac{n'}{n''}\right)H_L \qquad [7.40]$$

7.3.2. Resistencia en la fase gaseosa controlante

Siguiendo el mismo razonamiento que el realizado genéricamente para el control de la fase gaseosa, para el caso particular de mezclas diluidas se tiene la representación gráfica de las líneas de operación, equilibrio y unión en el diagrama *Y-X* dado en la Figura 7.10. En este caso en que la resistencia en la fase gaseosa es controlante la línea de unión es vertical.

7.3.3. Resistencia en la fase líquida controlante

Análogamente, en la Figura 7.11 se muestra la representación gráfica en el diagrama *Y-X* de las líneas de operación, equilibrio y unión. En este caso particular, la línea de unión es horizontal.

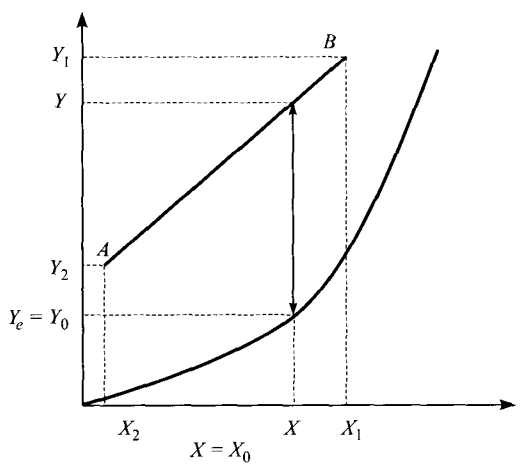


Figura 7.10. Representación gráfica en diagrama *Y-X* de la transferencia de materia desde la fase gaseosa a la fase líquida con resistencia en la fase gaseosa controlante.

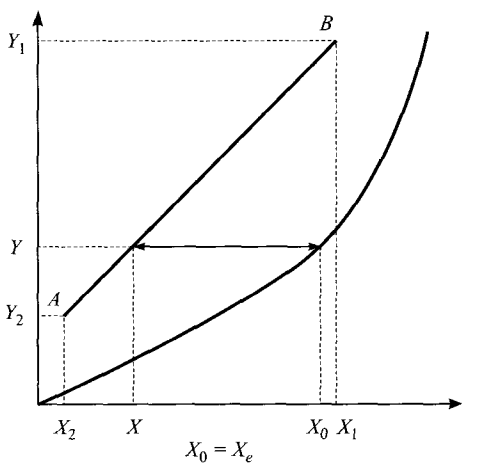


Figura 7.11. Representación gráfica en diagrama *Y-X* de la transferencia de materia desde la fase gaseosa a la fase líquida con resistencia en la fase líquida controlante.

7.3.4. Ambas resistencias son significativas

En la Figura 7.12 se muestra la representación gráfica en el diagrama *Y-X*, de las líneas de operación, equilibrio y unión. En este caso la línea de unión, al tener un valor intermedio a los anteriores de control de la fase gaseosa o control de la fase líquida, será inclinada.

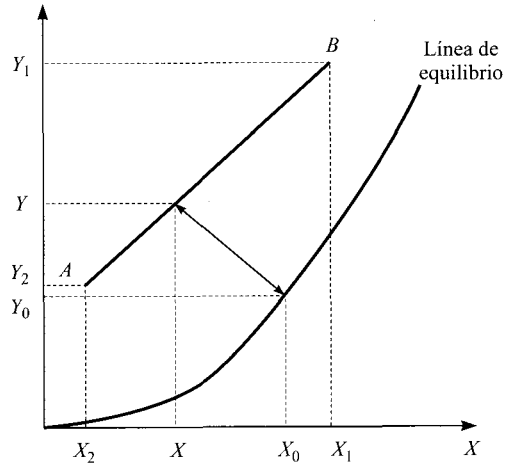


Figura 7.12. Representación gráfica en diagrama *Y-X* de la transferencia de materia desde la fase gaseosa a la fase líquida con resistencia tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa, significativas.

7.4. Métodos de resolución

7.4.1. Integración gráfica

Una forma de resolución de las correspondientes integrales que aparecen en las ecuaciones de diseño es mediante integración gráfica. En la Figura 7.13 se muestra un esquema representativo

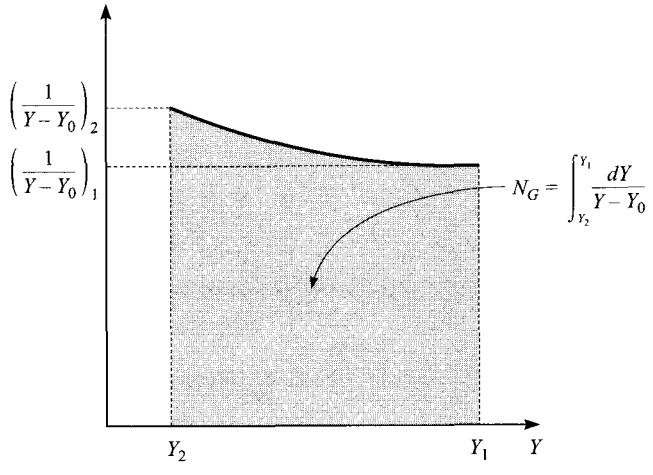


Figura 7.13. Representación gráfica $\frac{1}{Y-Y_0}$ frente a Y para la determinación del número de unidades de transferencia mediante integración gráfica.

de dicha resolución para el caso de la obtención del número de unidades de transferencia para la fase gaseosa individual, N_G, caso de mezclas diluidas.

En ordenadas se representa $\dfrac{1}{Y - Y_0}$

En abscisas se representa Y

El área bajo la curva entre Y_1 e Y_2 nos da el valor de la integral.

7.4.2. Integración numérica

Transformando la integral en un sumatorio se tiene:

$$N_G = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_0} = \sum_{Y_2}^{Y_1} \frac{\Delta Y}{(Y - Y_0)_{ma}} \qquad [7.41]$$

donde $(Y - Y_0)_{ma}$ sería el valor medio aritmético de $(Y - Y_0)$ para los extremos del intervalo ΔY.

Supongamos el caso particular del cálculo del número de unidades de transferencia N_G. Podemos suponer un valor $(Y - Y_0)_m$, constante para todo el intervalo $Y_1 - Y_2$:

$$N_G = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_0} = \frac{1}{(Y - Y_0)_m} \int_{Y_2}^{Y_1} dY = \frac{Y_1 - Y_2}{(Y_1 - Y_0)_m} \qquad [7.42]$$

Veamos cómo podemos calcular ese valor $(Y - Y_0)_m$, constante para el caso en que la línea de equilibrio es recta con la expresión:

$$Y = k'X$$

Puesto que la línea de unión entre condiciones de equilibrio y de operación es también una línea recta, la representación de Y_0 frente a Y será una línea recta también. En la Figura 7.14 se da esa representación.

Por otra parte, la variación lineal de Y_0 frente a Y nos lleva directamente a otra variación lineal de $(Y - Y_0)$ frente a Y como queda expresado en la Figura 7.15.

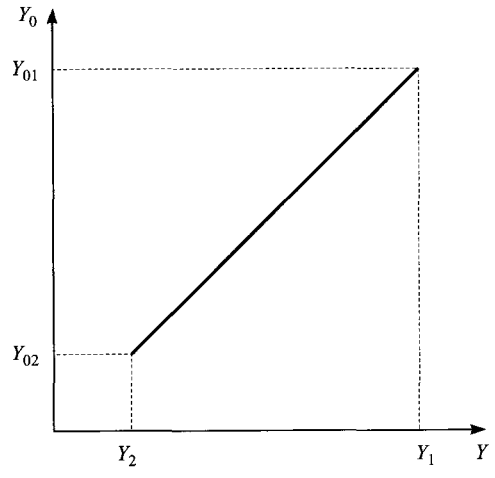


Figura 7.14. Representación de Y_0 frente a Y.

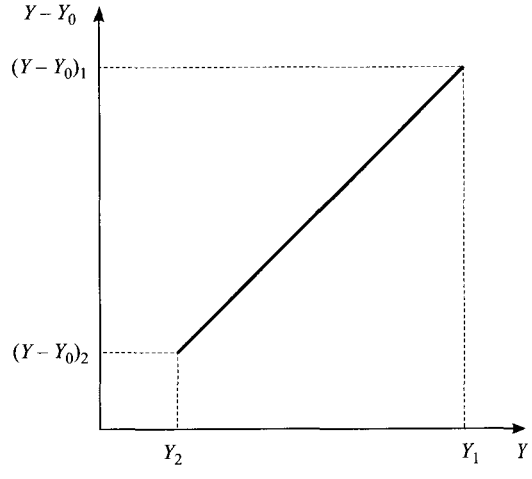


Figura 7.14. Representación de $(Y - Y_0)$ frente a Y.

La pendiente de la línea recta representada en la Figura 7.15 puede expresarse como sigue:

$$\frac{d(Y - Y_0)}{dY} = \frac{(Y - Y_0)_1 - (Y - Y_0)_2}{Y_1 - Y_2} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad dY = \frac{Y_1 - Y_2}{(Y - Y_0)_1 - (Y - Y_0)_2} d(Y - Y_0) \qquad [7.43]$$

y sustituyendo en la expresión de N_G se tiene:

$$N_G = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{(Y - Y_0)} = \frac{(Y_1 - Y_2)}{(Y - Y_0)_1 - (Y - Y_0)_2} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{d(Y - Y_0)}{Y - Y_0} =$$

$$= \frac{Y_1 - Y_2}{(Y - Y_0)_1 - (Y - Y_0)_2} \ln \frac{(Y - Y_0)_1}{(Y - Y_0)_2} = \frac{Y_1 - Y_2}{(Y - Y_0)_{ml}} \qquad [7.44]$$

Que nos permite obtener el número de unidades de transferencia N_G en función de la $(Y - Y_0)_{ml}$.

Análogamente podríamos haber operado con N_L, N_{GT} o N_{LT}.

En el caso de que la línea de equilibrio fuera curva y ésta pudiera sustituirse con gran aproximación por una quebrada, se podría utilizar para el cálculo de N_G un N'_G para cada tramo de quebrada, que utilizaría la Ecuación [7.44] por lo cual para la quebrada completa podríamos escribir:

$$N_G = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_0} \sum_{Y_b = Y_2}^{Y_a = Y_1} \frac{Y_a - Y_b}{\left[\dfrac{(Y - Y_0)_a - (Y - Y_0)_b}{\ln \left[\dfrac{(Y - Y_0)_a}{(Y - Y_0)_b}\right]}\right]} = \sum_{Y_b = Y_2}^{Y_a = Y_1} \frac{Y_a - Y_b}{(Y - Y_0)_{ab,ml}} \qquad [7.45]$$

Si se verifica:

$$\frac{(Y - Y_0)_1}{(Y - Y_0)_2} < 2 \quad \Rightarrow \quad ml \cong ma \qquad [7.46]$$

Es decir, la media logarítmica se puede sustituir por la media aritmética.

7.5. Método de Colburn

Para el caso en que la línea de equilibrio sea recta, de expresión:

$$Y = k'X$$

Despejando X de la ecuación de balance de materia que incluya el tope de la columna y parte de la misma se tiene

$$V'(Y - Y_2) = L'(X - X_2) \quad \therefore \quad X = \frac{1}{L'/V'} (Y - Y_2) + X_2 \qquad [7.47]$$

Definiendo un factor de desabsorción, relación entre la pendiente de la línea de equilibrio y la pendiente de la recta de operación se tiene:

$$S' = \frac{k'}{L'/V'} = \frac{k'V'}{L'} \qquad [7.48]$$

La razón molar de equilibrio en la fase gaseosa Y_e se puede obtener a partir de la ecuación de la línea de equilibrio:

$$Y_e = k'X = k'\left[\frac{1}{L'/V'}(Y - Y_2) + X_2\right] = S'(Y - Y_2) + k'X_2 \qquad [7.49]$$

Teniendo en cuenta la expresión del número de unidades de transferencia referido a la fase gaseosa global, se pueden escribir las siguientes relaciones de fácil deducción:

$$N_{GT} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_e} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - S'(Y - Y_2) - k'X_2} =$$

$$= \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y(1 - S') - k'X_2 + S'Y_2} =$$

$$= \frac{1}{1 - S'} \ln \frac{(1 - S')Y_1 - k'X_2 + S'Y_2 \pm S'k'X_2}{(1 - S')Y_2 - k'X_2 + S'Y_2} =$$

$$= \frac{1}{1 - S'} \ln \frac{(1 - S')Y_1 - k'X_2 + S'Y_2 \pm S'k'X_2}{Y_2(1 - S' + S') - k'X_2} =$$

$$= \frac{1}{1 - S'} \ln \left[(1 - S')\frac{Y_1}{Y_2 - k'X_2} + S' - (1 - S')\frac{k'X_2}{Y_2 - k'X_2}\right] =$$

$$= \frac{1}{1 - S'} \ln \left[(1 - S')\frac{Y_1 - k'X_2}{Y_2 - k'X_2} + S'\right] \quad \therefore$$

$$N_{GT} = \frac{1}{1 - \dfrac{k'}{L'/V'}} \ln \left[\left(1 - \frac{k'}{L'/V'}\right)\frac{Y_1 - k'X_2}{Y_2 - k'X_2} + \frac{k'}{L'/V'}\right] \qquad [7.50]$$

Llegándose a la expresión dada por la Ecuación [7.50] para N_{GT}.

Colburn propuso la representación de N_{GT} frente a $\dfrac{Y_1 - k'X_2}{Y_2 - k'X_2}$ con $S' = \dfrac{k'V'}{L'}$ como parámetro, una vez que se ha resuelto la Ecuación [7.50] para numerosos casos. En la Figura 7.16 se da dicha representación.

Puede observarse que si conocemos la abscisa y un valor de S', podemos obtener a partir de la Figura 7.16 el valor del número de unidades de transferencia N_{GT}.

De forma análoga se llega a la expresión dada por la Ecuación [7.51] para el número de unidades de transferencia referido a la fase líquida global.

$$N_{LT} = \frac{1}{1 - \dfrac{L'/V'}{k'}} \ln \left[\left(1 - \frac{L'/V'}{k'} \right) \frac{X_1 - X_{e_2}}{X_2 - X_{e_2}} + \frac{L'/V'}{k'} \right] \qquad [7.51]$$

En la Figura 7.17 se da la representación gráfica de N_{LT} frente a $\dfrac{X_1 - X_{e_2}}{X_2 - X_{e_2}}$ con $A' = \dfrac{1}{S'} = \left(\dfrac{L'/V'}{k'} \right)$, factor de absorción, como parámetro.

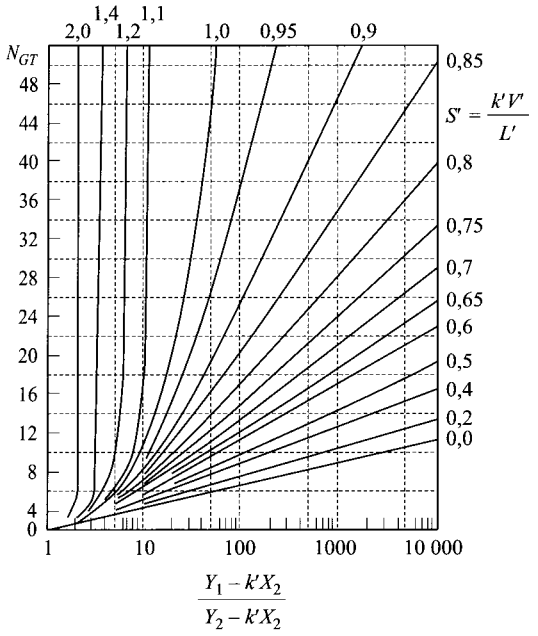


Figura 7.16. Representación gráfica de N_{GT} frente a $\dfrac{Y_1 - k'X_2}{Y_2 - k'X_2}$ con $S' = \dfrac{k'V'}{L'}$ como parámetro.

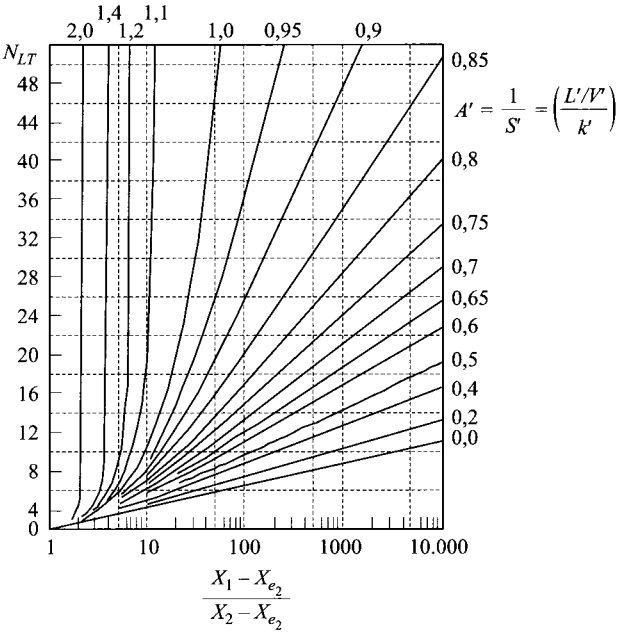


Figura 7.17. Representación gráfica de N_{LT} frente a $\dfrac{X_1 - X_{e_2}}{X_2 - X_{e_2}}$ con $A' = \dfrac{1}{S'} = \left(\dfrac{L'/V'}{k'} \right)$ como parámetro.

7.6. Ecuaciones de diseño para mezclas concentradas en función del número de unidades de transferencia y de la altura de la unidad de transferencia

Puesto que los coeficientes de transferencia para el caso de mezclas concentradas van a depender de la concentración que varía a lo largo de toda la columna, los mismos no pueden sacarse fuera de las correspondientes integrales que aparecen en la ecuaciones de diseño, Ecuaciones [7.12], [7.13], [7.14] y [7.15], por lo que se hace necesario definir unos nuevos coeficientes

modificados por la presión o la concentración. Consideremos para empezar el caso de la transferencia de materia en la fase gaseosa, tendremos los nuevos coeficientes modificados:

$$k'_G = k_G \frac{(P-p)_{0,ml}}{P} \quad \therefore \quad \frac{1}{k_G} = \frac{1}{k'_G P}(P-p)_{0,ml} \qquad [7.52]$$

donde:

$$(P-p)_{0,ml} = \frac{(P-p)-(P-p_0)}{\ln \dfrac{(P-p)}{(P-p_0)}}$$

La ecuación de diseño que tiene en cuenta este coeficiente k_G, es la [7.12], que podemos transformar de acuerdo con la Ecuación [7.52]:

$$[7.12] \rightarrow \qquad h = \frac{V'}{S}\int_{p_2}^{p_1} \frac{P\,dp}{k_G a(P-p)^2(P-p_0)} = \frac{V'}{S}\int_{p_2}^{p_1} \frac{(P-p)_{0,ml}\,dp}{k'_G a(P-p)^2(P-p_0)}$$

y teniendo en cuenta:

$$y = \frac{p}{P} \quad ; \quad y = \frac{Y}{1+Y}$$

quedaría:

$$h = \frac{V'}{S}\int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y)_{0,ml}\,dy}{k'_G aP(1-y)^2(y-y_0)} = \frac{V'}{S}\int_{Y_2}^{Y_1} \frac{(1+Y)_{0,ml}\,dY}{k'_G aP(Y-Y_0)} \qquad [7.53]$$

$$(1-y)_{0,ml} = \frac{(1-y)-(1-y_0)}{\ln \dfrac{(1-y)}{(1-y_0)}} \quad ; \quad (1+Y)_{0,ml} = \frac{(1+Y)-(1+Y_0)}{\ln \dfrac{(1+Y)}{(1+Y_0)}}$$

Chilton y Colburn encontraron que se cumple la relación siguiente:

$$\frac{V}{k'_G a} = \frac{V'(1+Y)}{k'_G a} = \text{cte} \qquad [7.54]$$

De [7.54] y [7.53]:

$$h = \frac{V/S}{k'_G aP}\int_{Y_2}^{Y_1} \frac{(1+Y)_{0,ml}\,dY}{(1+Y)(Y-Y_0)} = H_G^C \cdot N_G^C \qquad [7.55]$$

La Ecuación [7.55] nos permite calcular la altura de la columna como el producto de la altura de la unidad de transferencia para la fase gaseosa y el número de unidades de transferencia referido a la misma fase, es decir:

$H_G^C = \dfrac{V/S}{k'_G aP}$: Altura de la unidad de transferencia para la fase gaseosa.

$N_G^C = \displaystyle\int_{Y_2}^{Y_1} \frac{(1+Y)_{0,ml}\,dY}{(1+Y)(Y-Y_0)}$: Número de unidades de transferencia para la fase gaseosa.

De forma análoga para los restantes coeficientes de transferencia de materia:

$$k'_L = k_L \frac{(c_t - c)_{0,ml}}{c_t} \quad ; \quad K'_G = K_G \frac{(P - p)_{0,ml}}{P} \quad ; \quad K'_L = K_L \frac{(c_t - c)_{0,ml}}{c_t} \qquad [7.56]$$

se deducirían las siguientes ecuaciones de diseño:

$$h = \frac{L/S}{k'_L a c_t} \int_{X_2}^{X_1} \frac{(1 + X)_{0,ml}\, dX}{(1 + X)(X_0 - X)} = H_L^C \cdot N_L^C \qquad [7.57]$$

$$h = \frac{V/S}{K'_G a P} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{(1 + Y)_{0,ml}\, dY}{(1 + Y)(Y_e - Y)} = H_{GT}^C \cdot N_{GT}^C \qquad [7.58]$$

$$h = \frac{L/S}{K'_L a c_t} \int_{X_2}^{X_1} \frac{(1 + X)_{0,ml}\, dX}{(1 + X)(X_e - X)} = H_{LT}^C \cdot N_{LT}^C \qquad [7.59]$$

En donde:

$H_L^C = \dfrac{L/S}{k'_L a c_t}$: Altura de la unidad de transferencia para la fase líquida.

$N_L^C = \displaystyle\int_{X_2}^{X_1} \frac{(1 + X)_{0,ml}\, dX}{(1 + X)(X_0 - X)}$: Número de unidades de transferencia para la fase líquida.

$H_{GT}^C = \dfrac{V/S}{K'_G a P}$: Altura de la unidad de transferencia referida a la fase gaseosa global.

$N_{GT}^C = \displaystyle\int_{Y_2}^{Y_1} \frac{(1 + Y)_{0,ml}\, dY}{(1 + Y)(Y_e - Y)}$: Número de unidades de transferencia referido a la fase gaseosa global.

$H_{LT}^C = \dfrac{L/S}{K'_L a c_t}$: Altura de la unidad de transferencia referida a la fase líquida global.

$N_{LT}^C = \displaystyle\int_{X_2}^{X_1} \frac{(1 + X)_{0,ml}\, dX}{(1 + X)(X_e - X)}$: Número de unidades de transferencia referido a la fase líquida global.

7.7. Condiciones límites de operación

a) Recuperación del componente transferible

Considérese el caso de la absorción de un único componente en el que la línea de equilibrio sea recta, que partamos de una fase líquida que entra en la columna sin componente transferible y sale de ella con una razón molar $X_1 = 0{,}4$; y de una fase gaseosa que entra en la columna con una razón molar de componente transferible de 0,3. Tenemos así:

Línea de equilibrio: $Y = 0{,}15X$

Datos: $Y_1 = 0{,}3$; $X_2 = 0$ y $X_1 = 0{,}4$

La recuperación del componente transferible la podemos expresar:

$$R = \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1} \qquad [7.60]$$

Pues bien, al calcular el número de unidades de transferencia N_{GT}, para distintos valores de la recuperación, se tiene:

$$\begin{array}{llll} \text{Si } R = 0{,}90 & Y_2 = 0{,}03 & \rightarrow & N_{GT} = 3{,}6 \\ R = 0{,}99 & Y_2 = 0{,}003 & \rightarrow & N_{GT} = 6 \\ R = 0{,}995 & Y_2 = 0{,}0015 & \rightarrow & N_{GT} = 14 \end{array}$$

Es decir, cuando se incrementa la recuperación del componente transferible desde el 90% al 99%, prácticamente se necesita duplicar la altura de la columna y cuando se incrementa la recuperación del 90% hasta el 99,5%, prácticamente habría que cuadruplicar la columna.

Esto nos lleva a la consideración de que habrá que buscar una recuperación óptima, que evidentemente se fundamentará en un análisis de costes unitarios: fijo y de operación, cuyas representaciones gráficas en función de la recuperación, nos llevará a un coste total, que presenta un mínimo para el cual la recuperación es óptima. En la Figura 7.18 se da la gráfica de costes unitarios: fijo, de operación y total en función de la recuperación del componente transferible.

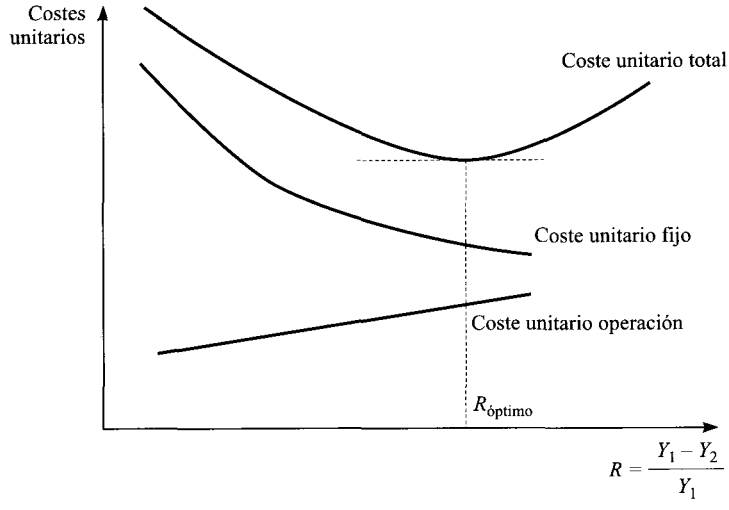


Figura 7.18. Representación gráfica de los costes unitarios: fijo, de operación y total en función de la recuperación.

b) Razón de caudales de fases

En la Figura 7.19 se hace una representación gráfica de una operación de absorción en un diagrama *Y-X*. En ella se han representado tres rectas de operación:

i) Una vertical con: $L'/V' = \infty$.

ii) Otra inclinada con: $L'/V' = \text{cte}$.

iii) Otra con un punto de contacto con la línea de equilibrio con $L'/V'|_{\text{mín}}$.

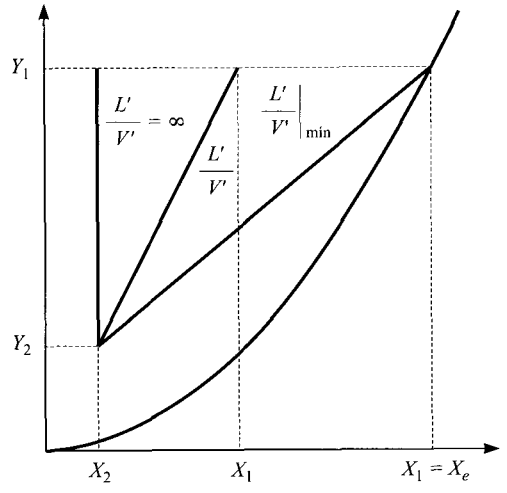


Figura 7.19. Condiciones límites de operación para la absorción. Representación en diagrama *Y-X* de las líneas de operación y de equilibrio.

En el primer caso:

$$\frac{L'}{V'} = \infty \qquad \begin{cases} L' = \infty; & V' \text{ finito} \\ L' = \text{finito}; & V' = 0 \end{cases}$$

No tendríamos columna.

En el segundo caso: $L'/V' = \text{cte}$, se tendría una columna de altura finita.

En el tercer caso al ser $L'/V'|_{\text{mín}}$, y haber un punto de contacto entre la línea de operación y la de equilibrio, ese punto sería de equilibrio y por consiguiente en él se anularía la fuerza impulsora para la transferencia de materia, por lo que se requeriría una columna de longitud infinita.

Son pues las condiciones i) y iii), los límites entre las que debería diseñarse la columna con una $L'/V' = \text{cte}$ comprendida entre $L'/V' = \infty$ y $L'/V'|_{\text{mín}}$. Evidentemente que para disponer del mejor diseño habría que hacer un balance económico como el que se esquematiza en la Figura 7.20, en donde se han representado los costes unitarios: fijo, de operación y totales en función

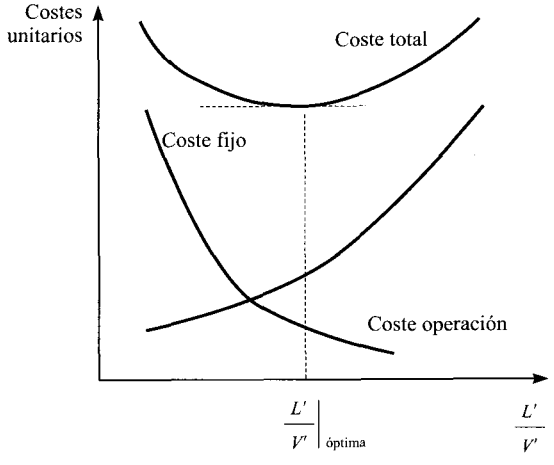


Figura 7.20. Representación gráfica de costes unitarios: fijos, de operación y total frente a la razón de caudales de fases L'/V'.

de la razón de caudales L'/V'. El valor óptimo se obtiene observando el valor de la abscisa que hace mínimo el coste total. No obstante, la experiencia nos lleva a considerar para la razón L'/V' óptima, la relación aproximada:

$$\left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{óptimo}} \cong 1{,}4 \left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{mín}} \qquad [7.61]$$

En la Figura 7.21 se hace una representación esquemática de la operación de desabsorción, representando en el diagrama *Y-X*, la curva de equilibrio y tres rectas de operación:

- **i)** Recta de operación con $L'/V'|_{\text{máx}}$, que tiene un punto de contacto con la línea de equilibrio.
- **ii)** Recta de operación inclinada con un valor de $L'/V'| = \text{cte}$.
- **iii)** Recta de operación horizontal, con un valor de $L'/V'| = 0$.

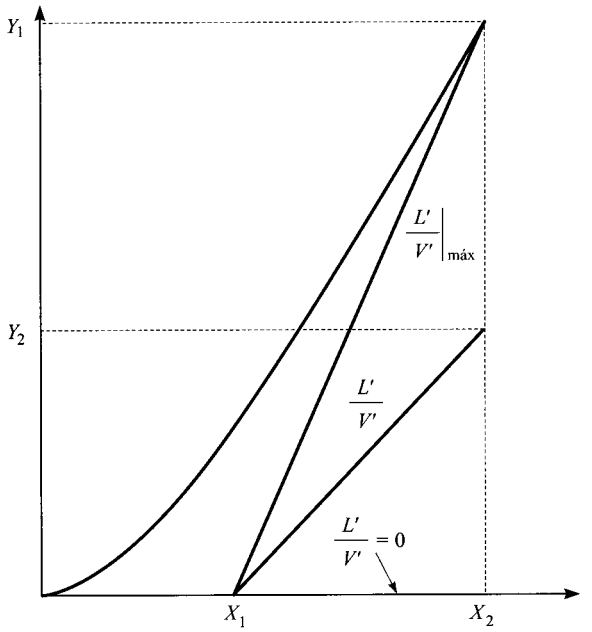


Figura 7.21. Condiciones límites de operación para la desabsorción. Representación en diagrama *Y-X* de las líneas de operación y de equilibrio.

En el primer caso de $L'/V'|_{\text{máx}}$, con un punto de contacto de la recta de operación con la línea de equilibrio, se requeriría una columna de longitud infinita para poder realizar la operación de desabsorción.

En el segundo caso: $L'/V' = \text{cte}$, se tendría una columna de altura finita.

En el tercer caso con $L'/V' = 0$ tenemos:

$$\frac{L'}{V'} = 0 \qquad \begin{cases} L' = 0 & V' = \text{finito} \\ L' = \text{finito} & V' = \text{infinito} \end{cases}$$

No disponiéndose por consiguiente de columna.

Son pues, las condiciones i) y iii), los límites entre las que deberá diseñarse la columna, con un valor $L'/V' = \text{cte}$ comprendido entre $L'/V'|_{\text{máx}}$ y $L'/V' = 0$. Evidentemente que para disponer

del mejor diseño habrá que hacer un balance económico como el que se esquematiza en la Figura 7.22 en donde se han representado los costes unitarios, fijos de operación y totales en función de la razón de caudales L'/V'. El valor óptimo se obtiene observando el valor de la abscisa que hace mínimo el coste total.

No obstante, la experiencia nos lleva a considerar para la razón L'/V' óptima, la relación aproximada:

$$\left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{óptima}} \cong 0{,}7 \left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{máx}} \qquad [7.62]$$

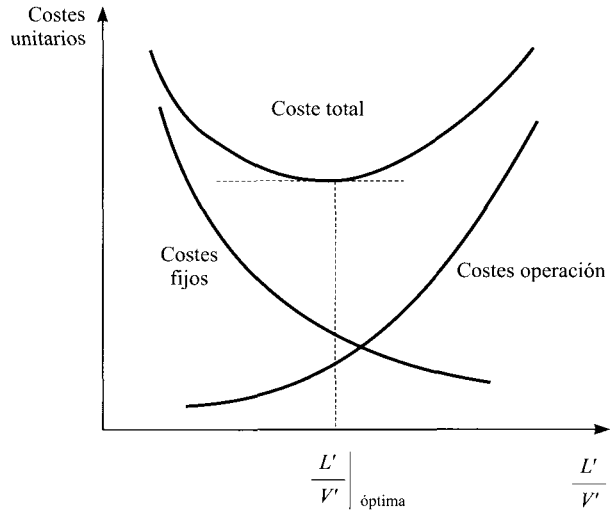


Figura 7.22. Representación gráfica de costes unitarios: fijos, de operación y total, frente a la razón de caudales de fases L'/V' en la operación de desabsorción.

7.8. Efectos caloríficos

Hasta aquí se ha supuesto que la temperatura no variaba a lo largo de la columna, o que dicha variación era despreciable. Sin embargo son muchos los casos prácticos en que la temperatura de ambas fases no permanece constante. Ejemplos:

— Absorción de anhídrido sulfúrico por ácido sulfúrico.
— Absorción de cloruro de hidrógeno por agua.
— Absorción de agua por ácido sulfúrico.
— Etcétera.

De cualquier manera en la mayoría de los casos resulta fácil la corrección a realizar por los efectos caloríficos producidos como consecuencia de los calores de disolución o condensación del vapor en la operación de absorción.

Hagamos un balance de energía en torno al elemento dh, de altura de columna:

$$-d(V \cdot H) = -d(L \cdot h) \qquad [7.63]$$

Integrando entre el tope de la columna y cualquier sección transversal de la misma, suponiendo operación adiabática, se tiene:

$$[V_2 + V'(Y - Y_2)]H + L_2h_2 = [L_2 + L'(X - X_2)]h + V_2H_2 \quad \therefore$$

$$[V_2 + V'(Y - Y_2)]H - V_2H_2 = [L_2 + L'(X - X_2)]h - L_2h_2 \quad \therefore$$

$$V_2(H - H_2) + V'(Y - Y_2)H = L_2(h - h_2) + L'(X - X_2)h \qquad [7.64]$$

Teniendo en cuenta la Ecuación de balance de materia [7.5]:

$$V'(Y - Y_2) = L'(X - X_2) \qquad [7.5]$$

la Ecuación [7.64] quedará de la forma:

$$V_2(H - H_2) + L'(X - X_2)(H - h) = L_2(h - h_2) = L_2c'_L(T^L - T_2^L) \qquad [7.65]$$

donde:

c'_L = Calor molar del líquido, medio, constante a través del lecho.

T^L = Temperatura del líquido en la sección transversal de la columna.

T_2^L = Ídem en el tope de la columna.

Operando se llega a la ecuación siguiente:

$$T^L = T_2^L + \frac{V_2}{L_2c'_L}(H - H_2) + \frac{L'}{L_2c'_L}(H - h)(X - X_2) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad T^L = T_2^L + \frac{V'(1 + Y_2)}{L'(1 + X_2)c'_L}(H - H_2) + \frac{H - h}{(1 + X_2)c'_L}(X - X_2) \qquad [7.66]$$

En la práctica puede despreciarse el segundo término del segundo miembro de la Ecuación [7.66], correspondiente a la variación entálpica del gas, frente al tercero que expresa la variación entálpica del líquido, por lo que quedaría:

$$T^L \cong T_2^L + \frac{H - h}{(1 + X_2)c'_L}(X - X_2) \qquad [7.67]$$

Que nos daría la temperatura de la fase líquida en cualquier sección de la columna en función de la composición de la misma.

A efectos de diseño el camino a seguir sería el siguiente:

— Se determinaría el perfil de temperatura a lo largo de la columna.
— Se consideraría la columna dividida en tramos de temperatura media constante.
— Se dibujaría en el diagrama correspondiente *p-c*, o *Y-X*, una familia de curvas de equilibrio, en donde cada una de ellas correspondería a cada temperatura de cada tramo en que se ha dividido la columna y por consiguiente a cada composición en la misma.
— Se dibujaría la curva de «pseudoequilibrio» integrada por los tramos obtenidos a partir de cada una de las curvas integrantes de la familia, para cada tramo de la columna.
— Con la curva de «pseudoequilibrio» y la línea de operación, se trazan las líneas de unión y se aplican las Ecuaciones [7.12] a [7.15], o [7.34] a [7.37], como si el sistema fuera isotermo, calculándose la altura de la columna.

7.9. Ejemplos

EJEMPLO 7.1.

Una corriente de aire que contiene 20% en moles de amoniaco ha de ser tratada con agua en una torre de relleno.

La velocidad másica del agua ha de ser $100 \dfrac{\text{kg}}{[(\text{min})(\text{m}^2 \text{ secc. transv. de torre})]}$, y la del gas entrante: $90 \dfrac{\text{kg}}{[(\text{min})(\text{m}^2 \text{ secc. transv. de torre})]}$.

La temperatura permanece constante e igual a 20°C; la presión es la atmosférica; y la recuperación se eleva al 96% del amoniaco.

Calcular la altura de relleno requerida.

Datos y notas:

$$\frac{k_L a c_t}{k_G a P} = 3{,}2 \quad ; \quad k_L a c_t = 600 \frac{(\text{mol kg de amoniaco absorbido})}{\text{h} \cdot \text{m}^3}$$

Solubilidad de amoniaco en agua a 20 °C:

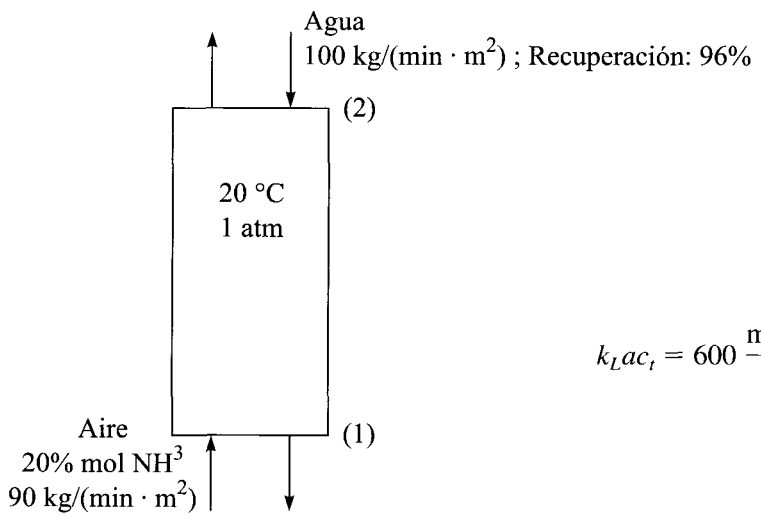
$\dfrac{\text{Peso } NH_3}{100 \text{ partes en peso de agua}}$	50	40	30	25	20	15	10	7,5	5,0	2,0
Presión parcial NH_3 (mmHg)	686	470	298	227	166	114	69,6	50	31,7	12

Supóngase que el amoniaco se disuelve en agua sin variación de volumen.

Cuando corresponda, considérese como concentración total c_t, en la fase líquida, para toda la columna, el valor medio para la misma.

Pesos moleculares: $H_2O = 18$ $NH_3 = 17$ Aire = 28,9

Solución:



$$\frac{k_L a c_t}{k_G a P} = 3{,}2$$

$$k_L a c_t = 600 \frac{\text{mol kg } NH_3 \text{ absorbido}}{\text{h} \cdot \text{m}^3}$$

Cálculo de razones molares:

$$Y_1 = \frac{20}{100 - 20} = 0{,}25 \frac{\text{mol NH}_3}{\text{mol aire}}$$

$$\text{Recuperación} = 0{,}96 = \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1} = \frac{0{,}25 - Y_2}{0{,}25} \quad \therefore \quad Y_2 = 0{,}01 \frac{\text{mol NH}_3}{\text{mol aire}}$$

$$X_1 = ?$$

$$X_2 = 0$$

Balance de materia:

$$V'(Y_1 - Y_2) = L'(X_1 - X_2) \quad \therefore \quad X_1 = \frac{V'}{L'}(Y_1 - Y_2 + X_2) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad X_1 = \frac{V'}{L'}(0{,}25 - 0{,}01) + 0 = \frac{V'}{L'}(0{,}24)$$

$$\frac{L'}{S} = \frac{100}{18} \frac{\text{mol kg H}_2\text{O}}{\text{min} \cdot \text{m}^2} = 5{,}55 \frac{\text{mol kg H}_2\text{O}}{\text{min} \cdot \text{m}^2} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad (5{,}55)(60) = 333{,}0 \frac{\text{mol kg H}_2\text{O}}{\text{h} \cdot \text{m}^2}$$

$$\frac{V'}{S} = \frac{(90)(0{,}80)}{(28{,}9)} = 2{,}71 \frac{\text{mol kg aire}}{\text{min} \cdot \text{m}^2}$$

$$\frac{V'/S}{L'/S} = \frac{V'}{L'} = \frac{2{,}71}{5{,}55} = 0{,}4885$$

$$X_1 = \frac{V'}{L'} \cdot (0{,}24) = (0{,}4885)(0{,}24) = 0{,}117 \text{ mol NH}_3/\text{mol H}_2\text{O}$$

Tenemos:

$$\begin{cases} Y_1 = 0{,}25 \\ X_1 = 0{,}117 \end{cases} \longrightarrow \quad p_1 = \frac{Y_1}{1 + Y_1} P = \frac{0{,}25}{1 + 0{,}25}(760) = 152 \text{ mmHg}$$

$$\begin{cases} Y_2 = 0{,}01 \\ X_2 = 0 \end{cases} \longrightarrow \quad p_2 = \frac{Y_2}{1 + Y_2} P = \frac{0{,}01}{1 + 0{,}01}(760) = 7{,}6 \text{ mmHg}$$

Suponemos que no hay variación de volumen en la disolución:

$$1 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O} \Leftrightarrow 10^3 \text{ kg H}_2\text{O} \quad \therefore \quad \frac{10^3}{18} = 55{,}5 \text{ mol kg H}_2\text{O}$$

La concentración media de la fase líquida será:

$$c_t = 55{,}5(1 + X) = 55{,}5\left(1 + \frac{0{,}117}{2}\right) = 55{,}5(1 + 0{,}0585) = 59\ \frac{\text{mol kg}}{\text{m}^3}$$

$$X = \frac{c}{c_t - c} \quad \therefore \quad c = \frac{X}{1 + X}\, c_t = \frac{X[55{,}5(1 + X)]}{(1 + X)} = 55{,}5X$$

$$X_1 = 0{,}117 \rightarrow c_1 = (55{,}5)(0{,}117) = 6{,}5 \text{ mol kg/m}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

$$X_2 = 0 \qquad \rightarrow c_2 = 0$$

Así

$$\left.\begin{matrix} p_1 = 152 \text{ mmHg} & ; & c_1 = 6{,}5 \text{ mol kg/m}^3 \text{ H}_2\text{O} \\ p_2 = 7{,}6 \text{ mmHg} & ; & c_2 = 0 \end{matrix}\right\}$$

Línea de operación:

$$\left.\begin{matrix} \dfrac{p}{P - p} - \dfrac{p_2}{P - p_2} = \dfrac{L'}{V'}\left(\dfrac{c}{c_t - c} - \dfrac{c_2}{c_T - c_2}\right) \\ P = 760 \text{ mmHg} \\ p_2 = 7{,}6 \text{ mmHg} \end{matrix}\right\} P - p_2 = 760 - 7{,}6 = 752{,}4 \text{ mmHg}$$

$$c_2 = 0$$

$$c_t - c = 55{,}5(1 + X) - 55{,}5X = 55{,}5$$

$$\frac{p}{760 - p} - \frac{7{,}6}{752{,}4} = \frac{1}{0{,}4885}\left(\frac{c}{55{,}5} - 0\right)$$

$$\therefore \quad c = \frac{27{,}1p}{760 - p} - 0{,}274$$

Construimos la tabla siguiente:

p (mmHg)	152	140	120	100	80	60	40	20	7,6
$c = \dfrac{27{,}1p}{760 - p} - 0{,}274$	6,506	5,826	4,806	3,826	2,916	2,048	1,231	0,458	0,0

En la Figura 1 se ha representado la línea de operación en diagrama p frente a c.
Trazado de la curva de equilibrio:

$$c' = x\ \frac{\text{kg NH}_3}{100\,\text{kg H}_2\text{O}} \quad \therefore \quad c = \frac{x \cdot 10}{1000}\ \frac{\text{kg NH}_3}{\text{kg H}_2\text{O}} \quad \therefore \quad c = \frac{x \cdot 10}{17}\ \frac{\text{mol kg NH}_3}{\text{m}^3\ \text{H}_2\text{O}}$$

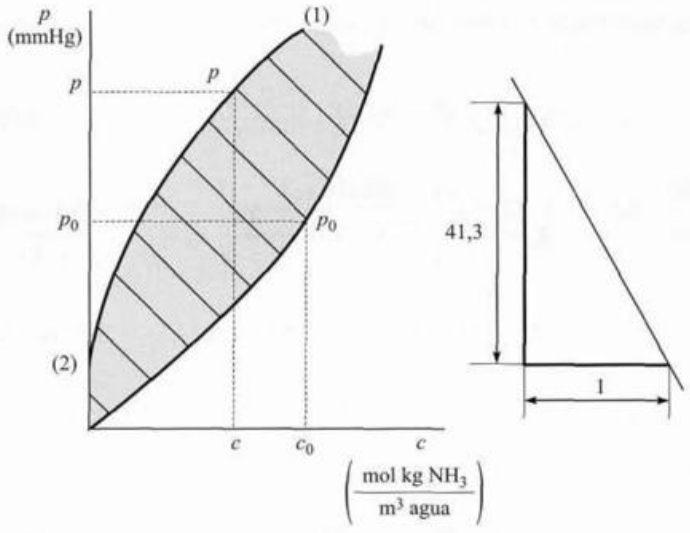


Figura 1. Representación gráfica de la línea de operación, de equilibrio y de la línea de unión (recta, de pendiente −41,3), para la operación de absorción en estudio.

Construimos la tabla:

p (mmHg)	166	114	69,6	50	31,7	12	0,0
$c = \frac{x \cdot 10}{17}$	11,75	8,82	5,98	4,41	2,94	1,18	0,0

En la Figura 1 se ha representado la línea de equilibrio.
Trazado de las líneas de unión:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{k_L a c_t}{k_G a P} = 3{,}2 \\ &k_L a c_t = 600 \ \frac{\text{mol kg NH}_3}{\text{h} \cdot \text{m}^3} \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} k_G a P &= \frac{k_L a c_t}{3{,}2} = \frac{600}{3{,}2} = 187{,}5 \\ \frac{k_L \cdot a}{k_G \cdot a} &= \frac{600/c_t}{187{,}5/P} = \frac{600/59}{187{,}5/760} = 41{,}3 \\ -\frac{k_L a}{k_G a} &= -41{,}3 \end{aligned}$$

En la Figura 1 se han representado distintas líneas de unión.
Operando con la fase líquida:

$$h = \frac{L'/S}{k_L a} \int \frac{dc}{c_t \left(1 - \frac{c}{c_t}\right)^2 (c_0 - c)} = 1{,}062 \cdot 10^{-2} \int \frac{(55{,}5 + c)dc}{(c_0 - c)}$$

Construimos la tabla siguiente:

c	c_0	$\left(\frac{55{,}5 + c}{c_0 - c}\right)$
6,54	7,82	48,5
5,80	7,10	47,2
4,80	6,00	50,3
3,80	4,84	57,0
2,90	3,80	64,8
2,0	2,70	82,2
1,20	1,75	103,0
0,45	0,80	160,0
0,0	0,15	370,0

En la Figura 2 se ha representado la expresión subintegral $\left(\frac{55{,}5 + c}{c_0 - c}\right)$ frente a c, obteniéndose:

$$\int_{0,0}^{6,54} \frac{55{,}5 + c}{c_0 - c}\, dc = 581{,}4$$

$$h = (1{,}062 \cdot 10^{-2})(581{,}4) = 6{,}17 \text{ m}$$

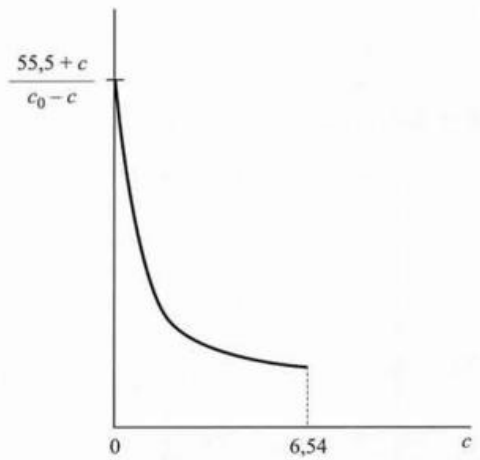


Figura 2. Representación gráfica de la expresión subintegral $\frac{55{,}5 + c}{c_0 - c}$ frente a c.

EJEMPLO 7.2.

Ha de recuperarse por absorción el amoniaco contenido en una mezcla de aire y amoniaco, con una riqueza en este último del 12%. Para ello se lavará en contracorriente con agua en una columna de absorción, a 1 atm de presión.

Mediante refrigeración adecuada se consigue que la temperatura permanezca constante e igual a 20 °C, a lo largo de la columna.

La columna ha de proyectarse para conseguir una recuperación del 96%.

Se utilizará una velocidad másica gaseosa de 3670 kg/(h · m^2).

a) Calcular la velocidad másica gaseosa de agua, mínima para tal absorción.

b) Si se utiliza un gasto acuoso 15% superior al mínimo, calcular la altura que debe tener una torre de absorción de relleno, utilizando la fuerza impulsora media logarítmica, suponiendo controlante la resistencia en la película gaseosa, y que $k_G aP$ = 380 mol kg/(h · m^3).

c) Repetir b) utilizando integración gráfica.

d) Calcular el número de etapas teóricas que se requieren para efectuar la operación.

e) Calcular la altura equivalente de una etapa teórica: A.E.P.T.

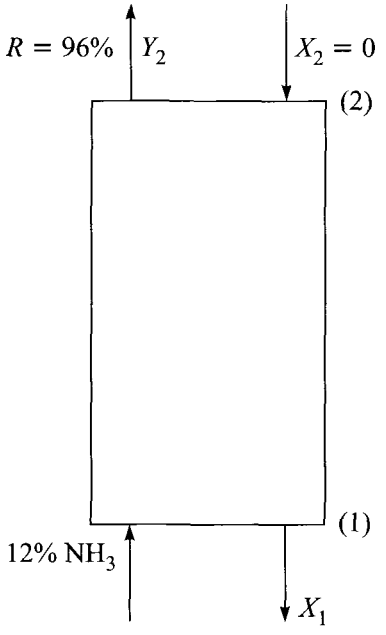
Datos y notas:

Datos de equilibrio:

g NH_3/100g H_2O	2	3	5	7,5	10	30
p(mmHg)	12,0	18,2	31,7	50,0	69,5	166,0

Pesos moleculares: NH_3 = 17; H_2O = 18; Aire = 28,9

Solución:



$$\frac{V}{S} = 3670 \frac{\text{kg}}{\text{h} \cdot \text{m}^2}$$

$$k_G aP = K_G aP = 380 \frac{\text{mol kg}}{\text{h} \cdot \text{m}^3}$$

$$L' = 1{,}15\, L'_{\text{mín}}$$

a) Cálculo de las razones molares

$$Y_1 = \frac{12}{100 - 12} = \frac{12}{88} = 0{,}136$$

$$R = 0{,}96 = \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1} = \frac{0{,}136 - Y_2}{0{,}136} \quad \therefore \quad Y_2 = 0{,}00544$$

Línea de operación:

$$\left.\begin{matrix} X_2 = 0 \;\; ; \;\; Y_2 = 0{,}00544 \\ X_1 = ? \;\; ; \;\; Y_1 = 0{,}136 \end{matrix}\right\}$$

Línea de equilibrio en diagrama *Y-X*:

$$Y = \frac{p_{NH_3}}{P - p_{NH_3}} \rightarrow \frac{12{,}0}{760 - 12{,}0} = 0{,}0161$$

$$\frac{18{,}2}{760 - 18{,}2} = 0{,}0245 \;\; ; \;\; 0{,}0435 \;\; ; \;\; 0{,}0705$$

$$X = \frac{\text{kg } NH_3/17}{100 \text{ kg } H_2O/18} \rightarrow \frac{2/17}{100/18} = 0{,}0212$$

$$\frac{3/17}{100/18} = 0{,}0318 \;\; ; \;\; 0{,}0530 \;\; ; \;\; 0{,}0794$$

Otras parejas de datos son las siguientes:

$$0{,}1010 \;\; ; \;\; 0{,}280$$

$$0{,}1070 \;\; ; \;\; 0{,}2120$$

Representación gráfica, *Y-X* (Figura 1).

$$\bar{M} = (17)(0{,}12) + (28{,}9)(0{,}88) = 27{,}5$$

$$\frac{V}{S} = \frac{3670}{27{,}5} = 133{,}5 \frac{\text{mol kg}}{\text{h} \cdot \text{m}^2}$$

$$\frac{V'}{S} = \frac{V}{S}\frac{1}{1 + Y} = 135{,}5 \frac{1}{1 + 0{,}136} = 117{,}5 \frac{\text{mol kg aire}}{\text{h} \cdot \text{m}^2}$$

$$\left(\frac{L'}{V'}\right)_{mín} \cdot \left(\frac{V'}{S}\right) = \left(\frac{L'}{S}\right)_{mín} = (1{,}00)(117{,}5) = 117{,}5 \frac{\text{mol kg agua}}{\text{h} \cdot \text{m}^2}$$

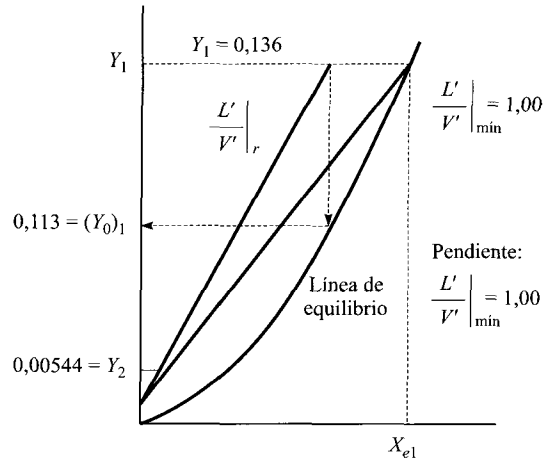


Figura 1. Representación gráfica en diagrama *Y-X* de la línea de equilibrio, de la línea de operación de pendiente mínima y de la línea de operación de pendiente real.

b) Cálculo de la pendiente de la línea de operación real:

$$\left.\frac{L'}{S}\right|_{\text{real}} = 1{,}15\left(\frac{L'}{S}\right)_{\text{mín}} = (1{,}15)(117{,}5) = 135{,}3\ \frac{\text{mol kg agua}}{\text{h}\cdot\text{m}^2}$$

$$\frac{(L'/S)_r}{(V'/S)} = \left(\frac{L'}{V'}\right)_r = \frac{135{,}3}{117{,}5} = 1{,}15$$

pudiéndose representar la recta de operación que pasa por el punto ($Y_2 = 0{,}0544$, $X_2 = 0$) y tiene de pendiente = 1,15.

Cálculo del número de unidades de transferencia:

Utilizando la fuerza impulsora media logarítmica:

$$N_G = N_{GT} = \frac{Y_1 - Y_2}{(Y - Y_0)_{ml}}$$

$$\left.\begin{aligned}(Y - Y_0)_1 &= Y_1 - Y_{01} = 0{,}136 - 0{,}113\ \text{(de la gráfica)} = 0{,}023\\ (Y - Y_0)_2 &= Y_2 - Y_{02} = 0{,}00544 - 0 = 0{,}00544\end{aligned}\right\}$$

$$(Y - Y_0)_{ml} = \frac{0{,}023 - 0{,}00544}{\ln\left[\dfrac{0{,}023}{0{,}00544}\right]} = 0{,}01222$$

$$\left.\begin{aligned}N_G &= \frac{Y_1 - Y_2}{(Y - Y_0)_{ml}} = \frac{0{,}136 - 0{,}00544}{0{,}01222} = 10{,}67\\ H_G &= H_{GT} = \frac{V'/S}{k_G a P} = \frac{117{,}5}{(380)(1)} = 0{,}309\end{aligned}\right\}$$

Cálculo de la altura de la columna:

$$h = H_G \cdot N_G = (0{,}309)(10{,}67) = 3{,}29 \text{ m}$$

c) Cálculo del número de unidades de transferencia mediante integración gráfica:

$$N_G = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_0}$$

Construyamos la tabla:

Y	0,00544	0,8	0,05	0,07	0,09	0,11	0,136
$Y - Y_0$	0,00544	0,0135	0,0185	0,0225	0,025	0,027	0,024
$1/(Y - Y_0)$	181,8	74,1	54,1	40	40	37	41,7

En la Figura 2 se representa la expresión subintegral $1/(Y - Y_0)$ frente a Y.

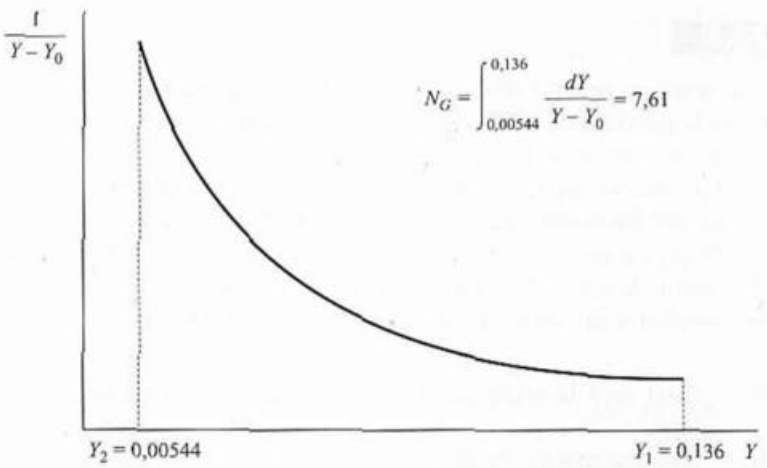


Figura 2. Representación gráfica de la expresión subintegral $1/(Y - Y_0)$ frente a Y.

Cálculo de la altura de la columna:

$$h = H_G \cdot N_G = (0{,}309)(7{,}61) = 2{,}35 \text{ m}$$

d) Número de etapas teóricas:

Se traza una escalera entre la recta de operación y la curva de equilibrio (Figura 3):

$$\text{N.P.T.} = 7{,}0$$

e) Altura equivalente a una etapa teórica:

$$\text{A.E.P.T.} = \frac{h}{\text{N.P.T.}} = \frac{2{,}35}{7{,}0} = 0{,}34 \text{ m}$$

Figura 3. Representación gráfica en diagrama *Y-X* de las líneas de operación, de equilibrio y de la escalera que nos da el número de etapas teóricas.

EJEMPLO 7.3.

Una torre de relleno absorbe humedad del aire por medio de una disolución de sosa cáustica. La presión parcial del vapor de agua en el aire de entrada es de 14,4 mmHg, presión parcial que es rebajada a 4,9 mmHg en aire de salida.

La solución entrante en la columna tiene un contenido en sosa del 50%.

La solución que abandona la columna tiene una riqueza del 25%.

Se desea aumentar la altura de la columna lo suficiente como para reducir la presión parcial del vapor de agua en el gas de salida a 2,4 mmHg sin variar las composiciones o cantidades de la solución y aire que entran en la columna. La temperatura es de 20 °C.

a) ¿Cuál será la composición de la solución que abandona la columna en las nuevas condiciones?

b) ¿Qué porcentaje de aumento en la altura de la columna será necesario?

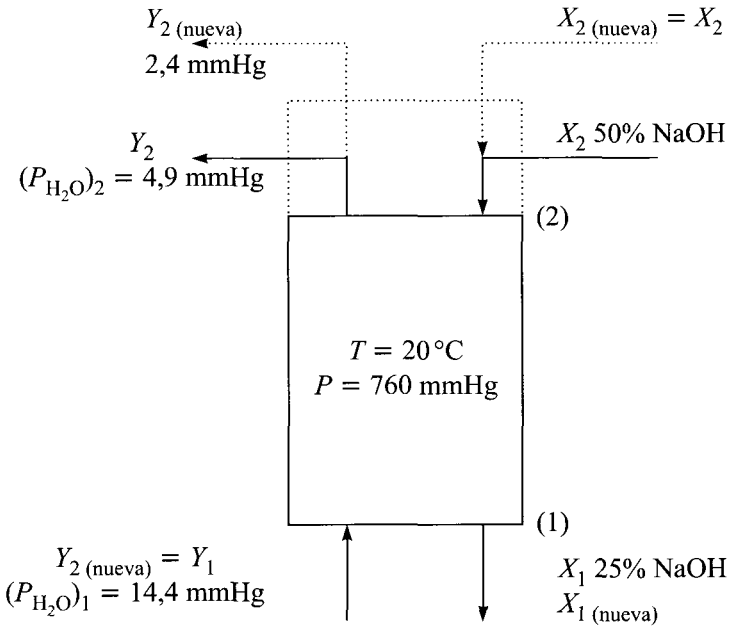
Datos y notas:

— Suponer que la resistencia en la película gaseosa es controlante.
— Equilibrio entre solución de sosa cáustica y aire húmedo a 20 °C.

kg agua/kg aire	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010	0,012
kg agua/kg NaOH	1,35	1,75	2,20	2,80	3,75	5,85

— La presión del aire húmedo es de 760 mmHg.
— Pesos atómicos: H = 1; O = 16; Na = 23.
— Peso molecular medio del aire: 28,9.

Solución:



$$(P_{H_2O})_1 = 14{,}4 \text{ mmHg}$$

$$(P_{H_2O})_2 = 4{,}9 \text{ mmHg}$$

$$M_{H_2O} = 18$$

$$M_{NaOH} = 40$$

Cálculo de las razones molares:

$$Y_1 = \frac{(P_{H_2O})_1}{P - (P_{H_2O})_1} = \frac{14{,}4}{760 - 14{,}4} \quad \therefore \quad Y_1 = 0{,}0193 \frac{\text{mol } H_2O(v)}{\text{mol aire seco}}$$

$$X_1 = \frac{75 \text{ g } H_2O(l)/18}{25 \text{ g NaOH}/40} = 6{,}6 \frac{\text{moles } H_2O(l)}{\text{mol NaOH}} \quad ; \quad X_2 = \frac{50/18}{50/40} = 2{,}22 \frac{\text{mol } H_2O(l)}{\text{mol NaOH}}$$

$$Y_{2(nueva)} = \frac{2{,}4}{760 - 2{,}4} = 0{,}00317 \frac{\text{moles } H_2O(v)}{\text{mol aire seco}} \quad ; \quad X_{2(nueva)} = X_2 = 2{,}22 \frac{\text{mol } H_2O(l)}{\text{mol NaOH}}$$

$$Y_{1(nueva)} = Y_1 = 0{,}0193 \frac{\text{moles } H_2O(v)}{\text{mol aire seco}} \quad ; \quad Y_2 = \frac{4{,}9}{760 - 4{,}9} = 0{,}00649 \frac{\text{mol } H_2O(l)}{\text{mol NaOH}}$$

Datos de equilibrio:

$$0{,}002 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg aire}} \rightarrow \frac{(0{,}002/18) \text{ mol kg } H_2O}{(1/28{,}9) \text{ mol kg aire}} = 0{,}0032 \frac{\text{mol kg } H_2O}{\text{mol kg aire}}$$

$$1{,}35\ \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg NaOH}} \rightarrow \frac{(1{,}35/18)}{(1/40)} = 3\ \frac{\text{mol kg } H_2O}{\text{mol kg NaOH}}$$

$\frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg aire}}$	$\frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg NaOH}}$	$\frac{\text{mol kg } H_2O}{\text{mol kg aire}}$	$\frac{\text{mol kg } H_2O}{\text{mol kg NaOH}}$
0,002	1,35	0,00320	3
0,004	1,75	0,00644	3,89
0,066	2,20	0,00965	4,89
0,008	2,80	0,0129	6,22
0,010	3,75	0,0161	8,34
0,012	5,85	0,0193	13,0

Se representa Y frente a X en Figura 1.

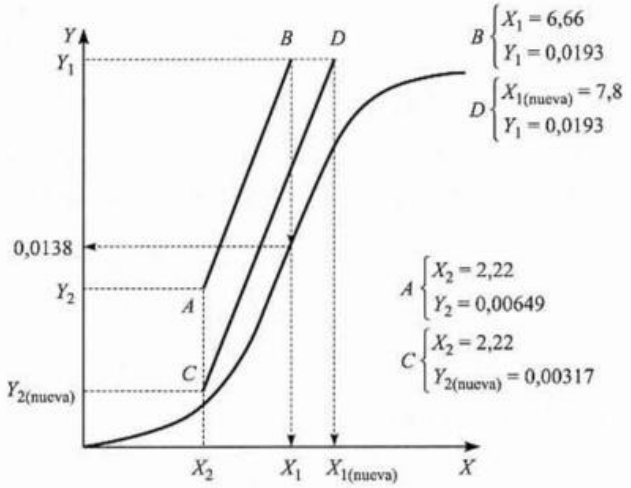


Figura 1. Representación gráfica Y frente a X de las rectas de operación: *AB* y *CD*; y de la línea de equilibrio, para el sistema en estudio.

Recta de operación:

$$A(X_2 = 2{,}22;\ Y_2 = 0{,}00649)$$

$$B(X_1 = 6{,}66;\ Y_1 = 0{,}0193)$$

Recta de operación nueva:

$$C(X_2 = 2{,}22;\ Y_{2(\text{nueva})} = 0{,}00317)$$

$$D(X_{1(\text{nueva})} = 7{,}8;\ Y_{1(\text{nueva})} = 0{,}0193)$$

$X_{1(\text{nueva})}$ se obtiene a partir del gráfico de la Figura 1.

$$X_{1(\text{nueva})} = 7{,}8\ \frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol NaOH}} \longrightarrow \frac{(40)(1)}{(40)(1) + (7{,}8)(18)} \cdot 100 = 22{,}2\% \text{ en NaOH}$$

Puesto que controla la fase gaseosa:

$$h = \frac{V'/S}{K_G a P} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_e}$$

$$h_{\text{nueva}} = \frac{V'/S}{K_G a P} \int_{Y_{2(\text{nueva})}}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_e} \quad \Rightarrow \quad \frac{h_{(\text{nueva})}}{h} = \frac{\displaystyle\int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_e}}{\displaystyle\int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_e}} \quad \therefore \quad \frac{h_{(\text{nueva})}}{h} = \frac{\displaystyle\int_{0,00317}^{0,0193} \frac{dY}{Y - Y_e}}{\displaystyle\int_{0,00649}^{0,0193} \frac{dY}{Y - Y_e}}$$

Integraciones gráficas:

A continuación en la tabla siguiente se recogen para cada valor de Y los correspondientes de Y_e, $(Y - Y_e)$ y $1/(Y - Y_e)$.

Y	Y_e	$Y - Y_e$	$1/(Y - Y_e)$
0,0193	0,0138	0,0058	172
0,0160	0,0114	0,0048	217,5
0,0130	0,0085	0,0045	222
0,0100	0,0048	0,0052	192
0,00649	0,0020	0,0045	222

El área bajo la curva: $1/(Y - Y_e)$ frente a Y, entre $Y = 0,00649$ e $Y = 0,0193$, nos da el valor de la siguiente integral:

$$\int_{0,00649}^{0,0193} \frac{dY}{Y - Y_e} = 2,65$$

Análogamente, en la tabla siguiente se recogen para cada valor de Y los de Y_e, $(Y - Y_e)$ y $1/(Y - Y_e)$.

Y	Y_e	$Y - Y_e$	$1/(Y - Y_e)$
0,0193	0,0153	0,0040	250
0,0160	0,0135	0,0025	400
0,0130	0,0115	0,0015	660
0,0100	0,0088	0,0012	834
0,009	0,0078	0,0012	834
0,008	0,0065	0,0015	666
0,0065	0,0044	0,0021	476
0,0032	0,0015	0,0017	590

El área bajo la curva: $1/(Y - Y_e)$ frente a Y, entre $Y = 0,00317$ e $Y = 0,0193$, nos da el valor de la siguiente integral:

$$\int_{0,00317}^{0,0193} \frac{dY}{Y - Y_e} = 8,7$$

La relación entre la altura de la nueva columna y la antigua tiene el valor que se indica a continuación:

$$\frac{h_{(\text{nueva})}}{h} = \frac{8,7}{2,65} = 3,29 \quad \therefore \quad 229\,\% \text{ más alta}$$

EJEMPLO 7.4.

Se desea absorber amoniaco de una mezcla diluida con aire en una columna de relleno de anillos raschig dispuestos al azar ($a = 92$ m^2/m^3, y $\varepsilon = 0,74$).

La columna funcionará en contracorriente a una presión absoluta de 1 atm y a una temperatura de 20 °C.

A la entrada de la columna, la concentración de amoniaco es de 10 moles por cada 100 moles de aire, y se deberá recuperar el 99% del amoniaco entrante.

En la parte superior de la columna se alimenta agua pura, con un caudal 20% superior al caudal de agua mínimo.

Calcular:

a) Diámetro de la columna si la velocidad másica de circulación del gas es el 50% de la velocidad másica de anegamiento.
b) Altura de relleno necesaria.

Datos y notas:

— Caudal total de gas a la entrada de la columna: 1500 kg/h.
— Para calcular la velocidad másica de anegamiento se utilizará la gráfica de Sherwood, Shipley y Holloway.
— Considérese que la mezcla aire-amoníaco en estas condiciones cumple la ley de gases perfectos y que el amoniaco al disolverse en el agua no provoca aumento de volumen.
— El proceso de absorción puede considerarse controlado por la fase gaseosa y H_G es constante para toda la columna y puede calcularse mediante la expresión simplificada de Sherwood:

$$H_G = 0,421 \frac{(V/S)^{0,31}}{(L/S)^{0,33}}$$

en donde:

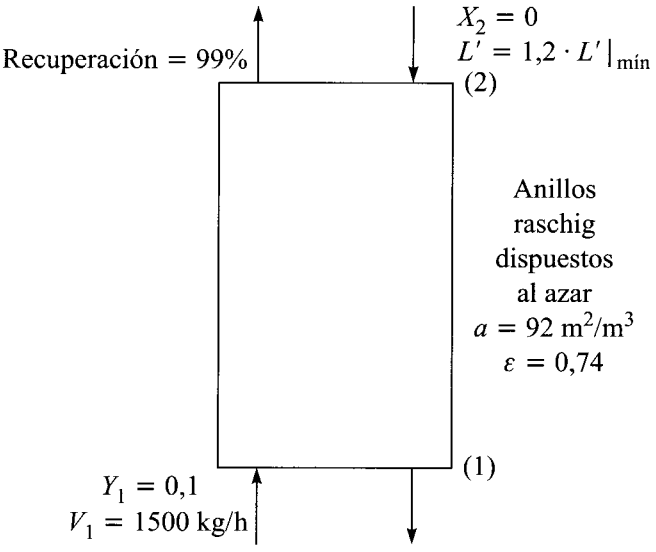
$$[H_G] = m \quad ; \quad [L] = [V] = \text{kg/h} \quad \text{y} \quad [S] = \text{m}^2$$

— Las concentraciones de equilibrio para el sistema amoniaco-agua a 20 °C para las condiciones de operación vienen expresadas por la ecuación:

$$Y_0 = 0,84X_0$$

en donde X e Y tienen el significado habitual.
— La viscosidad de la disolución de amoniaco a cualquier concentración a 20 °C puede considerarse prácticamente igual a la del agua cuyo valor es de 1 cp.
— Pesos moleculares: $NH_3 = 17$; $H_2O = 18$; Aire = 28,9.

Solución:



— Velocidad másica circulación del gas, es el 50% de la velocidad másica de anegamiento.
— Gráfica de Sherwood, Shipley y Holloway:

$$H_G = 0{,}421 \frac{(V/S)^{0,31}}{(L/S)^{0,33}}$$

$$[H_G] = \text{m}$$

$$[L] = [V] = \text{kg/h}$$

$$[S] = \text{m}^2$$

Condiciones de equilibrio: $Y_0 = 0{,}84X_0$

$$\mu_{\text{disolución (20 °C)}} = 1 \text{ cp}$$

$$M_{NH_3} = 17 \quad ; \quad M_{H_2O} = 18$$

$$Y_1 = \frac{10}{100} \frac{\text{moles NH}_3}{\text{moles aire}} = 0{,}1 \quad ; \quad R = 0{,}99 = \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1} = \frac{0{,}1 - Y_2}{0{,}1} \quad \therefore \quad \begin{matrix} Y_2 = 0{,}001 \\ X_2 = 0 \end{matrix}$$

$$\bar{M} = \frac{10}{100 + 10}(17) + \frac{100}{100 + 10}(28{,}9) = 27{,}97$$

$$V_1 = 1500 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1500}{27{,}97} = 53{,}63 \frac{\text{mol kg}}{\text{h}}$$

$$V' = \frac{V_1}{1 + Y_1} = \frac{53{,}63}{1 + 0{,}1} = 48{,}75 \frac{\text{mol kg}}{\text{h}}$$

Línea de equilibrio: $Y_0 = 0{,}84X_0$

$$Y_1 = 0{,}84X_{e1} \quad \therefore \quad 0{,}1 = 0{,}84X_{e1} \quad \therefore \quad X_{e1} = 0{,}119 \frac{\text{mol kg NH}_3}{\text{mol kg H}_2\text{O}}$$

Pendiente recta operación:

$$V'(Y_1 - Y_2) = L'(X_1 - X_2) \quad \therefore \quad \frac{L'}{V'} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2}$$

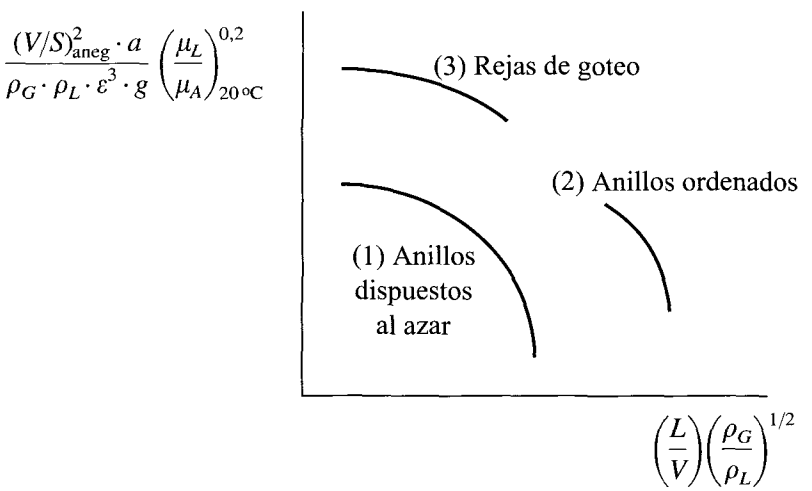
$$\left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{mín}} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_{01} - X_2} = \frac{0{,}1 - 0{,}001}{0{,}119 - 0} = 0{,}832$$

$$\left.\frac{L'}{V'}\right|_r = 1{,}2 \left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{mín}} = (1{,}2)(0{,}832) = 0{,}999 \cong 1$$

$$L'|_r = \left.\frac{L'}{V'}\right|_r (V') = (1)(48{,}75) = 48{,}75 \text{ mol kg/h}$$

$$Y_1 - Y_2 = \frac{L'}{V'}(X_1 - X_2) \quad \therefore \quad 0{,}1 - 0{,}001 = (1)(X_1 - 0) \quad \therefore \quad X_1 = 0{,}099 \frac{\text{mol kg NH}_3}{\text{mol kg agua}}$$

Cálculo del diámetro de la columna.
Gráfica de Sherwood:



Abscisa: $\left(\frac{L}{V}\right)\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{1/2}$

Caudal de líquido portador en (1):

$$L' = 48{,}75 \text{ mol kg/h} \quad \therefore \quad (48{,}75)(18) = 877{,}5 \text{ kg/h}$$

Caudal de soluto (amoniaco) en líquido (1):

$$L'X_1 = (48{,}75)(0{,}099) = 4{,}83 \text{ mol kg/h} \quad \therefore \quad (4{,}83)(17) = 82 \text{ kg/h}$$

Caudal total de líquido en (1):

$$L_1 = 877{,}5 + 82 = 959{,}5 \text{ kg/h}$$

Caudal total de gas en (1):

$$V_1 = 1500 \text{ kg/h}$$

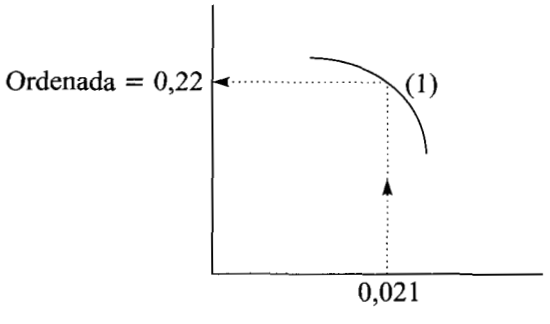
Cálculo de densidades:

$$\rho_{G1} = \frac{PM}{RT} = \frac{(1)(27{,}97)}{(0{,}082)(293)} = 1{,}157 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{L1} = \frac{X_1(17) + (1)(18)}{(1)(18)} = \frac{(0{,}099)(17) + (1)(18)}{(1)(18)} = 1{,}0935 \text{ kg/kg agua} \quad \therefore \quad 1093{,}5 \text{ kg/m}^3$$

Valor abcisa gráfica de Sherwood:

$$\left(\frac{L}{V}\right)_1 \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)_1^{1/2} = \left(\frac{959{,}5}{1500}\right)\left(\frac{1{,}15}{1093{,}5}\right)^{1/2} = 0{,}21$$



$$0{,}021 \xrightarrow{\text{gráfica}} \text{ordenada} = 0{,}22 = \frac{(V/S)^2_{\text{anegamiento}} \cdot a}{\rho_G \cdot \rho_L \cdot \varepsilon^3 \cdot g} \left(\frac{\mu_L}{\mu_A}\right)_{20}^{0,2} \quad \therefore$$

$$0{,}22 = \frac{(V/S)^2_{\text{anegamiento}}(92)}{(1{,}157)(1093{,}5)(0{,}74)^3[(9{,}81)\cdot(3600)^2]}(1)^{0,2} \rightarrow \left(\frac{V}{S}\right)^2_{\text{anegamiento}} = 155\,867\,714{,}8$$

$$\therefore \quad \left(\frac{V}{S}\right)_{\text{anegamiento}} = 12\,484{,}7 \text{ kg/h} \cdot \text{m}^2$$

$$\left(\frac{V}{S}\right)_r = (0{,}5)\left(\frac{V}{S}\right)_{\text{anegamiento}} = (0{,}5)(12\,484{,}7) = 6242{,}35 \text{ kg/h} \cdot \text{m}^2$$

$$S \cdot \left(\frac{V}{S}\right)_r = V_1 \quad \therefore \quad S = \frac{V_1}{(V/S)_r} = \frac{1500}{6242{,}35} = 0{,}24 \text{ m}^2$$

$$S = \pi \frac{D^2}{4} \quad \therefore \quad D = \sqrt{\frac{S}{(\pi/4)}} = \sqrt{\frac{0{,}24}{0{,}785}} = 0{,}55 \text{ m}$$

Cálculo de la altura:

$$h = H_{GT} \cdot N_{GT}$$

$$H_G = H_{GT} = 0{,}421 \frac{(V/S)_1^{0,31}}{(L/S)_1^{0,33}} = 0{,}421 \frac{(6242{,}35)^{0,31}}{\left(\frac{959{,}5}{0{,}24}\right)^{0,33}} = 0{,}97 \text{ m}$$

$$N_{GT} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_e} = \frac{Y_1 - Y_2}{\left[\frac{(Y_1 - Y_{e1}) - (Y_2 - Y_{e2})}{\ln\left[\frac{(Y_1 - Y_{e1})}{(Y_2 - Y_{e2})}\right]}\right]} = \frac{0{,}1 - 0{,}001}{\left[\frac{(0{,}1) - (0{,}083) - (0{,}001 - 0)}{\ln\left[\frac{0{,}1 - 0{,}083}{0{,}001 - 0}\right]}\right]} = 17{,}53$$

$$Y_{e1} = 0{,}84X_1 = (0{,}84)(0{,}099) = 0{,}083$$

$$Y_{e2} = 0{,}84X_2 = (0{,}84)(0) = 0$$

$$\frac{(Y_1 - Y_{e1}) - (Y_2 - Y_{e2})}{\ln\left(\frac{Y_1 - Y_{e1}}{Y_2 - Y_{e2}}\right)} = \frac{(0{,}1 - 0{,}083) - (0{,}001 - 0)}{\ln\left(\frac{0{,}1 - 0{,}083}{0{,}001 - 0}\right)} = 5{,}65 \cdot 10^{-3}$$

$$h = H_{GT} \cdot N_{GT} = (0{,}97)(17{,}53) = 17 \text{ m}$$

EJEMPLO 7.5.

Se desea construir una columna de absorción para el lavado de un gas conteniendo 2% de Cl_2 con una disolución diluida de Cl_2Fe. La columna estará rellena de anillos raschig de 1″. El gas entra en la columna a 12 °C y presión atmosférica con un gasto de 1800 m^3/h en las condiciones de la columna. El caudal de líquido es de 38 m^3/h, pudiéndose considerar su temperatura media igual a 19 °C.

Utilizando los gráficos propuestos por Morris y Jackson, calcular el diametro de la columna para una velocidad del gas en el punto de carga o arrastre y el que le correspondería para la velocidad del gas en el punto de anegamiento.

Datos y notas:

— Propiedades del relleno: $a = 184$ m^2/m^3 ; $\varepsilon = 80\%$.
— Por tratarse de una solución diluida de Cl_2Fe, puede considerarse que sus propiedades físicas son iguales a las del agua a la misma temparatura.

Gráficas:

$\phi \dfrac{V_G}{V_L}$ frente a L_m (arrastre) (Para anillos raschig de 1″. Curva n.° 20).

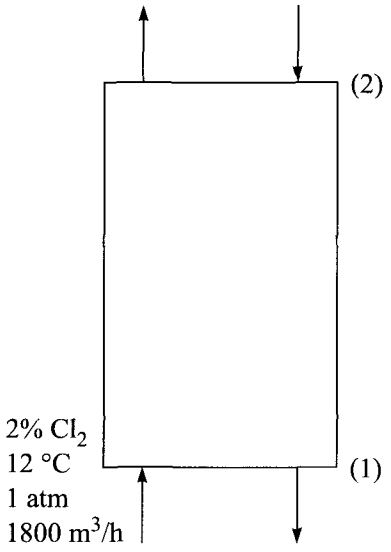
Donde:

$$\phi = \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_{\text{aire a 20 °C y 1 atm}}}} = \sqrt{\frac{\rho_g}{1{,}205}} \quad ; \quad \text{con } [V_G] = \frac{\text{m}^3}{\text{h} \cdot \text{m}^2}$$

$$[V_L] = \frac{m^3}{h \cdot m^2} \quad y \quad [L_m] = \frac{m^3}{h \cdot m}$$

$$L_m = \frac{V_L}{a}$$

Solución:



Disolución de Cl_2Fe, 38 m^3/h, 19 °C

(Propiedades físicas iguales a las del agua)

Anillos raschig 1″: $a = 184 \frac{m^2}{m^3}$; $\varepsilon = 80\%$

$$M_{Cl_2} = 71$$

$$M_{aire} = 28{,}95$$

Gráficas:

1) $\phi \frac{V_G}{V_L}$ frente a caudal de mojado (para anillos raschig de 1″: curva 20).

2) $YV_G|_{anegamiento}$ frente a $X \cdot \frac{a}{\varepsilon^3}$.

3) $\frac{V_G^2 a}{\rho_g \cdot \rho_l \cdot \varepsilon^3 g} \left(\frac{\mu_L}{\mu_{A\,20\,°C}}\right)^{0,2}$ frente a $\frac{L}{V}\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{1/2}$.

a) Punto de arrastre.

Se calculará de la gráfica de Morris y Jackson: $\phi \frac{V_G}{V_L}$ frente a caudal de mojado.

Ordenada: $\phi \frac{V_G}{V_L}$.

$$\phi = \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_{aire\ a\ 20\,°C\ y\ 1{,}0\ atm}}} = \sqrt{\frac{\rho_G}{1{,}205}}$$

$$[V_G] = \frac{m^3}{h \cdot m^2} \quad \therefore \quad V_G = \frac{1800}{S} \frac{m^3}{h \cdot m^2}$$

$$[V_L] = \frac{\text{m}^3}{\text{h} \cdot \text{m}^2} \quad \therefore \quad V_L = \frac{38}{S} \frac{\text{m}^3}{\text{h} \cdot \text{m}^2}$$

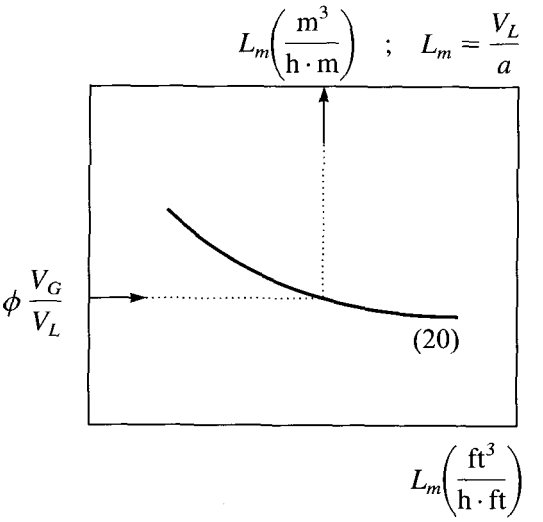
$$(\bar{M})_1 = (0{,}02)(71) + (0{,}98)(28{,}95) = 29{,}8$$

$$\rho_G = \frac{PM}{RT} = \frac{(1)(29{,}8)}{(0{,}082)(12 + 273)} = 1{,}275$$

$$\phi = \sqrt{\frac{1{,}275}{1{,}205}} = 1{,}0286 \quad \therefore \quad \phi \frac{V_G}{V_L} = 1{,}0286 \frac{(1800/S)}{(38/S)} = 50{,}12$$

Para anillos cerámicos de 1″ (curva n.º 20), se obtiene del gráfico una abscisa:

$$L_m = 0{,}26 \frac{\text{m}^3}{\text{h} \cdot \text{m}}$$



V_L = Velocidad del líquido a lecho vacío

$$L_m = 0{,}26 = \frac{V_L}{a} = \frac{V_L}{184} \quad \therefore \quad V_L = 47{,}84 \text{ m/h}$$

Sección:

$$S = \frac{38 \text{ m}^3/\text{h}}{47{,}84 \text{ m/h}} = 0{,}79 \text{ m}^2$$

$$D_{\text{arrastre}} = \sqrt{\frac{S}{\pi/4}} = \sqrt{\frac{0{,}79}{0{,}785}} = 1{,}01 \text{ m}$$

b) Punto de anegamiento:

i) Gráfica de Morris y Jackson: $Y \cdot V_{G\,\text{anegamiento}}$ frente a $X\,\frac{a}{\varepsilon^3}$.

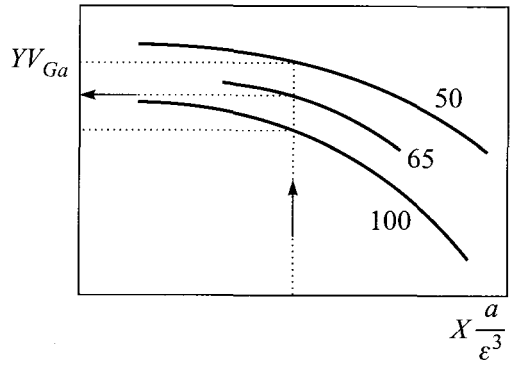
$$\left.\begin{array}{l} X = 2{,}5 \cdot \mu^{0{,}2} \\ [\mu] = \text{g/cm} \cdot \text{s} \end{array}\right\} \text{Para el agua: } X = 1$$

Suponemos:

$$V_L = 50\ \text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2 \xrightarrow{\text{gráfica}} Y \cdot V_{G\,\text{anegamiento}} = 3300\ \text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$$

Abscisa:

$$X \cdot \frac{a}{\varepsilon^3} = 1 \cdot \frac{184}{0{,}83} = 359{,}4$$



$$Y = 28{,}8\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0{,}5} = 28{,}8\left(\frac{1{,}275}{1000}\right)^{0{,}5} = 1{,}028$$

$$Y \cdot V_{G\,\text{anegamiento}} = 3300 \quad \therefore \quad 1{,}028 \cdot V_{G\,\text{anegamiento}} = 3300 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad V_{G\,\text{anegamiento}} = 3200\ \text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$$

Sección:

$$S = \frac{(1800\ \text{m}^3/\text{h})}{(3200\ \text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2)} = 0{,}562\ \text{m}^2$$

$$D = \sqrt{\frac{S}{\pi/4}} = \sqrt{\frac{0{,}562}{0{,}785}} = 0{,}846\ \text{m}$$

Comprobación de la hipótesis ($V_L = 50\ \text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$).

$$V_L = \frac{38\ \text{m}^3/\text{h}}{0{,}56\ \text{m}^2} = 67\ \text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2 > 50\ \text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2 \text{ supuesto}$$

Supongamos:

$$V_L = 65 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$$

Abscisa:

$$X \cdot \frac{a}{\varepsilon^3} = 1 \cdot \frac{184}{0{,}8^3} = 359{,}4 \xrightarrow{\text{gráfica}} \text{ordenada: } YV_{G\ \text{anegamiento}} = 2900$$

$$Y = 28{,}8\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0{,}5} = 28{,}8\left(\frac{1{,}275}{1000}\right)^{0{,}5} = 1{,}028$$

$$Y \cdot V_{G\ \text{anegamiento}} = 2900 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2 \quad \therefore \quad (1{,}028)V_{G\ \text{anegamiento}} = 2900 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad V_{G\ \text{anegamiento}} = 2821 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$$

Sección:

$$S = \frac{(1800 \text{ m}^3/\text{h})}{(2821 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m})} = 0{,}64 \text{ m}^2$$

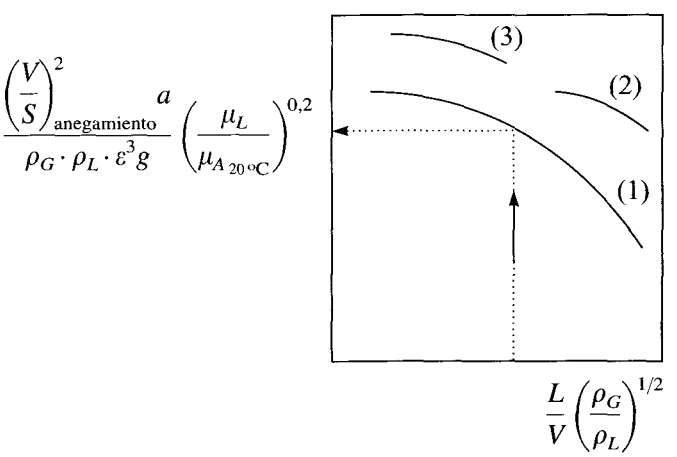
$$D = \sqrt{\frac{S}{\pi/4}} = \sqrt{\frac{0{,}64}{0{,}785}} = 0{,}90 \text{ m}$$

Comprobación:

$$V_L = \frac{38 \text{ m}^3/\text{h}}{0{,}64 \text{ m}^2} = 59{,}3 \text{ m/h} \neq 65 \text{ m/h}$$

Habría que seguir tanteando, pero lo damos por bueno.

ii) Gráfica de Sherwood



Abscisa:

$$\frac{L}{V}\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{1/2}$$

$$L = 38 \cdot 10^3 \text{ kg/h}$$

$$V = (1800)(1{,}275) = 2295 \text{ kg/g}$$

$$\frac{3800}{2295}\left(\frac{1{,}275}{1000}\right)^{1/2} = 0{,}591 \xrightarrow{\text{gráfica}} \text{ordenada: } \frac{\left(\frac{V}{S}\right)^2_{\text{anegamiento}} a}{\rho_G \cdot \rho_L \varepsilon^3 g}\left(\frac{\mu_L}{\mu_A}\right)^{0,2}_{20\,^\circ\text{C}} = 0{,}035$$

$$g = (9{,}81)(3600)^2 = 1{,}27 \cdot 10^8 \text{ m/h}^2$$

$$\mu_L \cong \mu_{A,\,20\,^\circ\text{C}} \quad \therefore \quad \left(\frac{\mu_L}{\mu_A}\right)^{0,2}_{20\,^\circ\text{C}} = 1$$

$$\frac{\left(\frac{V}{S}\right)^2_{\text{anegamiento}}(184)}{(1{,}275)(1000)(0{,}8)^3[1{,}27 \cdot 10^8]} = 0{,}035 \quad \therefore \quad \left.\frac{V}{S}\right|_{\text{anegamiento}} = 3973 \text{ kg/h} \cdot \text{m}^2$$

$$S = \frac{(2295 \text{ kg/h})}{(3973 \text{ kg/h} \cdot \text{m}^2)} = 0{,}578 \text{ m}^2$$

$$D = \sqrt{\frac{S}{\pi/4}} = \sqrt{\frac{0{,}578}{0{,}785}} = 0{,}858 \text{ m}$$

EJEMPLO 7.6.

En una columna de relleno se utiliza vapor de agua para desabsorber una fracción de hidrocarburos ($PM = 80$) de un aceite ligero. La mezcla aceite-hidrocarburo se alimentará a la columna con un caudal de 4500 kg/h y contiene 30% en peso de hidrocarburo.

La columna opera a 1 atm y 90 °C y se encuentra aislada y rodeada por una camisa de vapor para que no se produzca la condensación de vapor.

El caudal de vapor que se utilizará será 1,2 veces el mínimo posible.

Puede admitirse que controla la fase gaseosa:

$$k_G a = 150 \text{ mol kg/[h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm]}$$

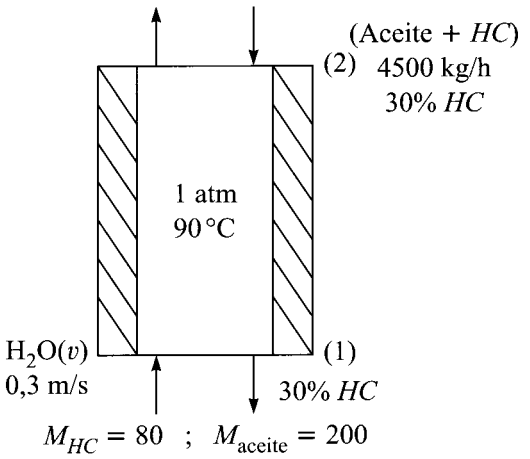
siendo la velocidad del vapor en la base de la columna (a columna vacía) de 0,3 m/s.

Calcular la altura de relleno necesaria para esta separación.

Datos y notas:

— Peso molecular del aceite: 200.
— Puede suponerse que se cumple la ley de Raoult.
— Presión de vapor del hidrocarburo puro a 90 °C = 0,6 atm.
— Concentración del aceite en la base de la columna = 3%.

Solución:



Caudal de vapor: 1,2 del mínimo posible.
Fase gaseosa controlante.

$$K_G a = 150 \text{ mol kg/(h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm)}$$

Velocidad del agua a columna vacía: 0,3 m/s.

$$p = p^0 x \quad \therefore \quad p = 0{,}6 \cdot x$$

$$x_1 = \frac{3/80}{\frac{3}{80} + \frac{97}{200}} = 0{,}072 \quad ; \quad p_1 = 0$$

$$x_2 = \frac{30/80}{\frac{30}{80} + \frac{70}{200}} = 0{,}517 \quad ; \quad p_2 = ?$$

Línea de operación:

$$Y - Y_1 = \frac{L'}{V'}(X - X_1) \quad \therefore \quad \frac{p}{1-p} - 0 = \frac{L'}{V'}\left(\frac{x}{1-x} - \frac{0{,}072}{1-0{,}072}\right) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{p}{1-p} = \frac{L'}{V'}\left(\frac{x_2}{1-x} - 0{,}0775\right)$$

$$\left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{máx}} \text{ cuando } p_2 = (p_0)_2 = (0{,}6)x_2 = (0{,}6)(0{,}517) = 0{,}3102 \text{ atm}$$

$$\left.\frac{L'}{V'}\right| = \frac{\left[\frac{p_2}{(1-p_2)}\right]}{\left(\frac{x}{1-x_2} - 0{,}0775\right)} \rightarrow \left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{máx}} = \frac{\left[\frac{p_2}{(1-p_{02})}\right]}{\left(\frac{0{,}517}{1-0{,}517} - 0{,}0775\right)} = \frac{0{,}453}{0{,}9925} = 0{,}453$$

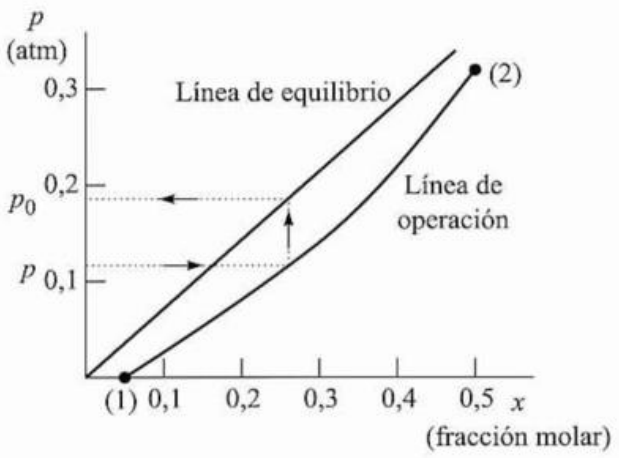
$$\left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{máx}} \text{ para } V'_{\text{mín}} \Rightarrow \left.\frac{L'}{V'}\right|_{r} = \frac{L'}{1{,}2V_{\text{mín}}} = \frac{0{,}453}{1{,}2} = 0{,}378$$

$$\frac{p}{1-p} = 0{,}378\,\frac{x}{1-x} - (0{,}378)(0{,}0775) = 0{,}378\,\frac{x}{1-x} - 0{,}0293$$

Línea de operación que representamos por puntos, que damos en la tabla:

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,517
p (atm)	0	0,0128	0,0610	0,1190	0,182	0,259	0,2730

y se representa en la figura conjuntamente con la línea de equilibrio.



Fase gaseosa controlante:

$$h = \frac{V'}{S}\int_{p_2}^{p_1} \frac{P\,dp}{K_G a(P-p)^2(p-p_0)} = \frac{(V'/S)P}{K_G a}\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{(P-p)^2(p_0-p)}$$

$$L' = \frac{(4500)(0{,}70)}{200} = 15{,}75 \text{ mol kg aceite/h}$$

$$\frac{L'}{V'} = 0{,}378 \quad \therefore \quad V' = \frac{L'}{0{,}378} = \frac{15{,}75}{0{,}378} = 41{,}7 \text{ mol kg } H_2O(v)/h$$

$$G'_v(V' \text{ en } m^3/h) = \frac{V'RT}{P} = \frac{(41{,}7)(0{,}082)(273+90)}{1} = 1240 \text{ m}^3/h \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{1240}{3600} = 0{,}345 \text{ m}^3 \text{ } H_2O(v)/s$$

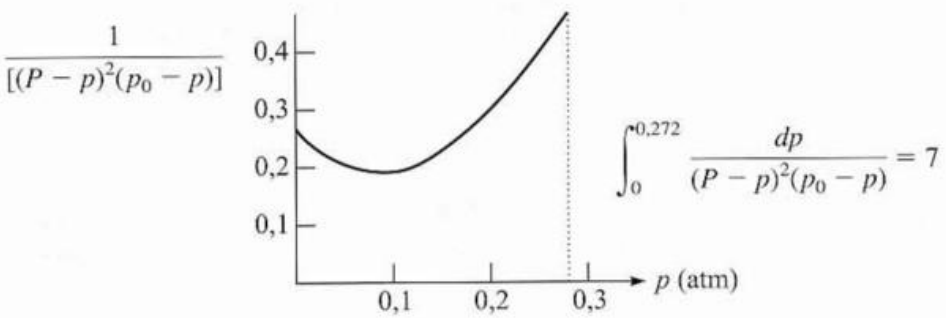
$$G'_v = (\text{velocidad}) \cdot (\text{sección}) \quad \therefore \quad 0{,}345 \text{ m}^3/\text{s} = (0{,}3 \text{ m/s})S \quad \therefore \quad S = 1{,}15 \text{ m}^2$$

$$\left.\begin{array}{l} V' = 41{,}7 \text{ mol kg/h} \\ S = 1{,}15 \text{ m}^2 \\ K_G a = 150 \text{ mol kg/(h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm)} \\ P = 1 \text{ atm} \end{array}\right\} \frac{V'/S}{K_G a} \cdot P = \left(\frac{41{,}7}{1{,}15}\right)\frac{(1)}{(150)} = 0{,}242 \text{ m}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{(P-p)^2(p_0-p)} = \int_0^{0{,}272} \frac{dp}{(P-p)^2(p_0-p)}$$

p	p_0	$p_0 - p$	$P - p$	$(P-p)^2$	$(P-p)^2(p_0-p)$	$\dfrac{1}{[(P-p)^2(p_0-p)]}$
0	0,043	0,043	1,00	1,00	0,043	23,25
0,037	0,090	0,053	0,963	0,930	0,0493	20,30
0,090	0,150	0,060	0,910	0,830	0,0507	19,73
0,151	0,210	0,059	0,849	0,720	0,0425	23,50
0,220	0,270	0,050	0,780	0,610	0,0305	31,80
0,272	0,310	0,038	0,728	0,530	0,0201	49,70

Representamos $\dfrac{1}{[(P-p)^2(p_0-p)]}$ frente a p



$$\int_0^{0{,}272} \frac{dp}{(P-p)^2(p_0-p)} = 7$$

$$h = \frac{V'/S)P}{k_G a} \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{(P-p)(p_0-p)} = (0{,}242)(7) = 1{,}694 \text{ m}$$

EJEMPLO 7.7.

Ha de proyectarse una torre de relleno de anillos raschig para la absorción continua de acetona del aire mediante agua. La torre ha de recuperar el 99,5% de la acetona que entra en la mezcla gaseosa, la cual contiene 1,5 moles % de acetona y entra con un gasto de 800 kg/[(h)(de mezcla gaseosa a 1 atm y 25 °C)].

Se ha propuesto utilizar 2,5 moles de agua por mol de aire libre de acetona y en estas condiciones se calcula que el valor de la altura de la unidad de transferencia (H.U.T.) es de 0,67 m. El relleno tiene una superficie de 13 m^2/m^3 y contiene un 60% de volumen libre.

Utilizando una velocidad másica de gas real del 75% de la de anegamiento, calcular:

a) Altura de relleno en la torre, en m.
b) Sección transversal de la torre en m^2.

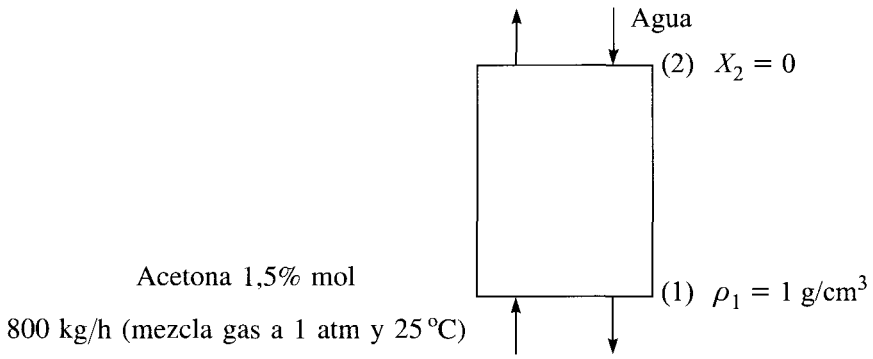
Datos y notas:

— Peso molecular de la acetona: 58.
— Densidad de la solución final de acetona: 1 g/cm^3.
— Considerar que en estas condiciones los datos de equilibrio vienen dados por la expresión siguiente:

$$Y_0 = 1{,}75X_0$$

— Utilizar la gráfica de anegamiento para columnas de relleno.

Solución:



Recuperación: 99,5% de la acetona entrante.

$$\frac{L'}{V'} = 2{,}5 \frac{\text{mol agua}}{\text{mol aire (libre de acetona)}}$$

$$\left.\begin{array}{l} a = 13 \text{ m}^2/\text{m}^3 \\ \varepsilon = 0{,}60 \end{array}\right\} \quad H_{GT} = 0{,}67 \text{ m}$$

Velocidad del gas = 75% de la velocidad de anegamiento.

$$Y_0 = 1{,}75X_0$$

$$M_{\text{acetona}} = 58$$

$$Y_1 = \frac{1{,}5}{100 - 1{,}5} = 0{,}01523 \frac{\text{mol acetona}}{\text{mol portador}}$$

$$R = \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1} \quad \therefore \quad 0{,}995 = \frac{0{,}01523 - Y_2}{0{,}01523} \quad \therefore \quad Y_2 = 0{,}00007615$$

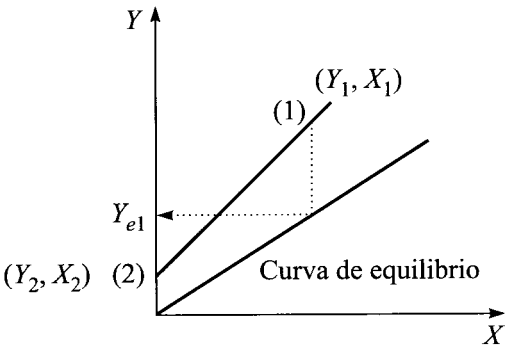
$$Y_1 - Y_2 = \frac{L'}{V'}(X_1 - X_2) \quad \therefore \quad 0{,}015230 - 0{,}000076 = 2{,}5(X_1 - 0) \quad \therefore \quad X_1 = 0{,}00605$$

Recta de operación:

$$(Y_1 = 0{,}015230; \quad X_1 = 0{,}00605)$$
$$(Y_2 = 0{,}000076; \quad X_2 = 0)$$

Curva de equilibrio:

$$Y_0 = 1{,}75X_0$$



$$h = H_{GT}N_{GT} = 0{,}67 \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_e} = 0{,}67 \frac{Y_1 - Y_2}{(Y - Y_e)_{ml}}$$

$$(Y - Y_e)_1 = Y_1 - Y_{e1} = 0{,}01523 - (1{,}75)(0{,}00605) = 0{,}01523 - 0{,}0160 = 0{,}00463$$

$$(Y - Y_e)_2 = Y_2 - Y_{e2} = 0{,}000076 - 0 = 0{,}000076$$

$$(Y - Y_e)_{ml} = \frac{(Y - Y_e)_1 - (Y - Y_e)_2}{\ln \dfrac{(Y - Y_e)_1}{(Y - Y_e)_2}} = \frac{0{,}004630 - 0{,}000076}{\ln \left[\dfrac{0{,}004630}{0{,}000076}\right]} = \frac{4{,}554 \cdot 10^3}{4{,}1} = 1{,}11 \cdot 10^{-3}$$

$$h = 0{,}67 \frac{Y_1 - Y_2}{(Y - Y_e)_{ml}} = 0{,}67 \frac{0{,}01523 - 0{,}000076}{1{,}11 \cdot 10^{-3}} = 0{,}67 \frac{0{,}015154}{1{,}11 \cdot 10^{-3}} = 9{,}15 \text{ m}$$

b)

$$\bar{M} = (0{,}015)(58) + (0{,}985)(28{,}9) = 0{,}87 + 28{,}5 = 29{,}37$$

$$800 \text{ kg (acetona + portador)/h} \quad \therefore \quad \frac{800}{29{,}37} \text{ mol kg gas/h} = 27{,}25 \text{ mol kg/h}$$

$$V' = (27{,}25)(1 - 0{,}015) = (27{,}25)(0{,}985) = 26{,}85 \text{ mol kg aire/h}$$

$$\frac{L'}{V'} = 2{,}5 \quad \therefore \quad L' = 2{,}5V' = (2{,}5)(26{,}85) = 67{,}15 \text{ mol kg agua/h}$$

Caudal de acetona en (1):

67,15 mol kg H_2O/h · (0,0065) mol kg acetona/mol kg H_2O = 0,406 mol kg acetona/h

Caudal de agua más acetona en (1) en kg/h:

$$(67{,}15)(18) + (0{,}406)(58) = 1210 + 23{,}55 = 1233{,}55 \text{ kg (agua + acetona)/h}$$

$$\rho_L = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_G = \frac{P\bar{M}}{RT} = \frac{(1)(29{,}37)}{(0{,}082)(273 + 25)} = 1{,}2 \text{ g/l} \quad \therefore \quad 0{,}0012 \text{ g/cm}^3$$

Gráfica de anegamiento:

$$\frac{V_G^2 a}{\rho_G \rho_L \varepsilon^3 g}\left(\frac{\mu_L}{\mu_{A\,20\,^\circ C}}\right)^{0,2} \text{ frente a } \frac{L}{G}\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{1/2}$$

$$[V_G] = \text{kg/(s} \cdot \text{m}^3)$$

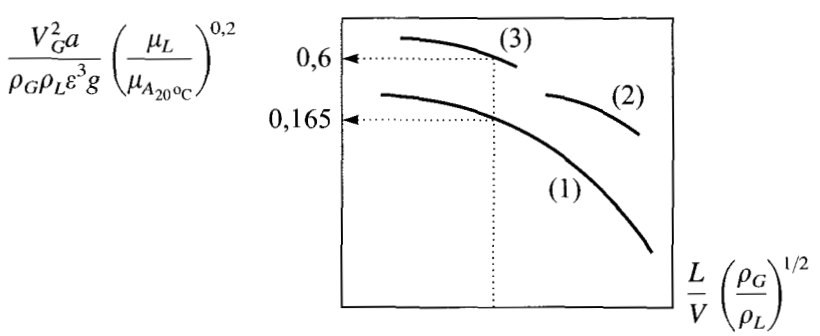
$$[\rho_G] = [\rho_L] = \text{kg/m}^3$$

$$[g] = \text{m/s}^2$$

$$[L] = \text{kg/h}$$

$$[G] = \text{kg/h}$$

$$\frac{L}{G}\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{1/2} = \frac{12{,}55}{800}\left(\frac{0{,}0012}{1}\right)^{1/2} = (1{,}542)(0{,}0012)^{1/2} = 0{,}0534$$



$$0{,}0534 \rightarrow \begin{cases} (1) \text{ Sillas y anillos al azar: } 0{,}165 \\ (3) \text{ Rejas de goteo: } 0{,}6 \end{cases}$$

Utilizamos (1): Sillas y anillos al azar.

$$\frac{V_G^2 a}{\rho_G \rho_L \varepsilon^3 g}\left(\frac{\mu_L}{\mu_{A_{20\,^\circ C}}}\right)^{0,2} = 0,165 \begin{Bmatrix} a = 13\ \text{m}^2/\text{m}^3 \\ \varepsilon = 0,6 \rightarrow \varepsilon^3 = 0,216 \\ \rho_G = 0,0012 \rightarrow \rho_G = 1,2\ \text{kg/m}^3 \\ \rho_L = 1 \rightarrow \rho_L = 10^3\ \text{kg/m}^3 \\ g = 9,81\ \text{m/s}^2 \\ (\mu_L/\mu_{A_{20\,^\circ C}}) = 1 \end{Bmatrix}$$

$$\frac{V_G^2 \cdot 13}{1,2 \cdot 10^3 \cdot 0,216 \cdot 9,81} = 0,165 \quad \therefore \quad V_G = 5,68\ \text{kg/m}^2\ \text{s} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad (5,68)(3600) = 20\,450\ \text{kg/h} \cdot \text{m}^2$$

$$S = \frac{800(\text{kg/h})}{15,350\ (\text{kg/h} \cdot \text{m}^2)} = 0,052\ \text{m}^2 \rightarrow 0,785D^2 = 0,052 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad D = 0,258\ \text{m}$$

EJEMPLO 7.8.

Se desea construir una instalación para producir 40 Tm/día de CO_2 disuelto por absorción de este compuesto, de un gas de chimenea procedente de un horno. La velocidad másica de gas portador es de 200 mol kg/(h · m^2). La composición media del gas puede estimarse como: 10,5% de CO_2, 0,3% de O_2, 0,2% de CO y 89,0% de N_2. El gas entra a la torre de absorción a 32,2 °C. Como absorbente se utilizará disolución 2 N de dietanolamina (DEA), que contendrá inicialmente 0,024 moles de CO_2 por mol de DEA y que se introducirá a la columna a 35 °C.

Se desea recuperar el 95% del CO_2 contenido en el gas, operando la columna con un caudal de disolvente igual a 1,2 veces el mínimo.

Calcular el número de unidades de transferencia referido a la fase gaseosa como un todo, N_{GT}.

Peso molecular del disolvente = 105.

Hipótesis simplificativas:

i) Despréciese el intercambio de humedad entre gas y disolución.

ii) La columna es adiabática.

iii) El gas abandona la columna a la temperatura de entrada del líquido.

iv) Calor específico del líquido, constante para toda la columna = 1 Kcal/(kg · °C).

v) Calor liberado en la absorción del CO_2 sobre DEA = 15 970 Kcal/(mol kg de CO_2 absorbido).

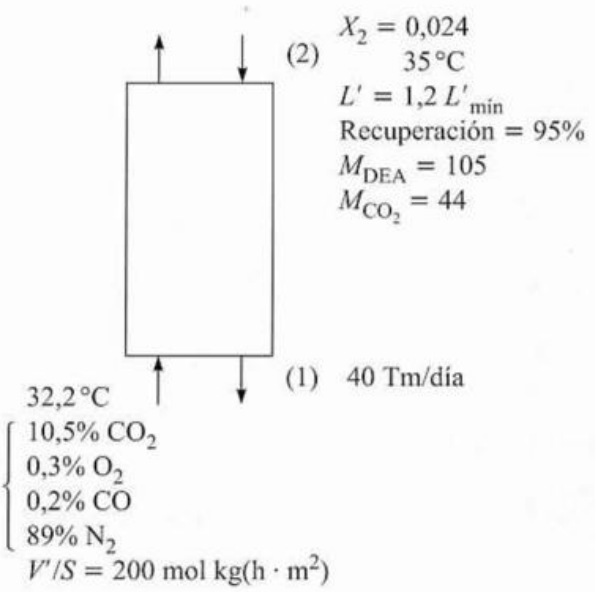
vi) No hay intercambio de calor sensible entre líquido y vapor.

vii) La absorción se produce en cada sección de la columna a la temperatura del líquido en la misma y todo el calor liberado se invierte en calentar al líquido.

Datos de equilibrio para el sistema CO_2-DEA a varias temperaturas:

t, °C	35		40		45		48	
X	*p*	*Y*	*p*	*Y*	*p*	*Y*	*p*	*Y*
0,10					0,056	0,00007	0,095	0,00013
0,20	0,27	0,00035	0,54	0,0007	1,06	0,0014	1,5	0,002
0,30	2,24	0,00295	3,70	0,0049	6,3	0,0084	8,3	0,011
0,40	10,0	0,0133	14,4	0,0193	21,9	0,0296	28,2	0,0385
0,45			26,7	0,0367	40,7	0,0565	51,0	0,072
0,50	35,5	0,049	50,1	0,0705	73,2	0,1064	92,2	0,138
0,55			103	0,1570	147	0,2400	178	0,305

Solución:



Condiciones de operación:

$$Y_1 = \frac{10{,}5}{89 + 0{,}2 + 0{,}3} = 0{,}117$$

$$X_2 = 0{,}024 \quad , \quad Y_2 = 0{,}05Y_1 = (0{,}05)(0{,}117) = 0{,}00586$$

Cálculo de V':

$$40 \text{ Tm } CO_2/\text{día} \quad \therefore \quad \frac{40\,000}{(44)(24)} = 37{,}9 \text{ mol kg } CO_2/\text{h}$$

Caudal de mezcla a tratar:
Gas inerte (portador): V'

$$m_{CO_2} = V'(Y_1 - Y_2) \quad \therefore \quad V' = \frac{m_{CO_2}}{Y_1 - Y_2} = \frac{37{,}9}{0{,}117 - 0{,}00589} = 341 \text{ mol kg/h}$$

La determinación del caudal real de líquido requiere conocer el correspondiente mínimo y por consiguiente la composición de equilibrio a la salida del líquido y su temperatura.

Por tratarse de una absorción no isoterma y no conocerse la temperatura del líquido a la salida, será necesario suponer un valor para ésta. Suponemos así:

$$T_1^L = 45\,^{\circ}\text{C}$$

A 45 °C la X_{e1} de equilibrio con $Y_1 = 0{,}117$ será:

$$X_{e1} = 0{,}505$$

Por lo que la pendiente de la línea de operación mínima se podrá expresar como sigue:

$$\left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{mín}} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_{e1} - X_2} = \frac{0{,}117 - 0{,}00566}{0{,}505 - 0{,}024} = 0{,}231$$

$$L'|_{\text{mín}} = \left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{mín}} V' = (0{,}231)(341) = 78{,}8 \text{ mol kg DEA/h}$$

$$L'|_{\text{real}} = 1{,}2 \cdot L'|_{\text{mín}} = (1{,}2)(78{,}8) = 94{,}5 \text{ mol kg DEA/h}$$

Cálculo de X_1:

$$Y_1 - Y_2 = \frac{L'}{V'}(X_1 - X_2) \quad \therefore \quad 0{,}117 - 0{,}00586 = \frac{94{,}5}{341}(X_1 - 0{,}024) \quad \therefore \quad X_1 = 0{,}406$$

Velocidad másica de portador gaseoso:

$$\frac{V'}{S} = 200 \text{ mol kg/h}$$

$$S = \frac{V'}{(V'/S)} = \frac{341}{200} = 1{,}71 \text{ m}^2 \quad \therefore \quad D = \sqrt{\frac{S}{\pi/4}} = \sqrt{\frac{1{,}71}{0{,}785}} = 1{,}47 \text{ m}$$

Distribución de temperaturas a lo largo de la columna:
Se realiza un balance entálpico:

$$L'(X - X_2)\Delta H_r = Lc_p(T^L - T_2^L) \quad \therefore \quad (94{,}5)(X - 0{,}024)(15\,970) = L(1)(T^L - 35) \qquad (1)$$

Aquí L será el caudal de líquido a la entrada en kg/h más el CO_2 absorbido.

Supongamos:

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$$

Disolución 2 N de DEA:

$$2\ \frac{\text{mol kg DEA}}{\text{m}^3} \quad \therefore \quad 2\ \frac{\text{mol kg DEA}}{1000\ \text{kg disolución}} = \frac{(2)(105)}{(1000)}\ \frac{\text{kg DEA}}{\text{kg}} = 210\ \frac{\text{kg DEA}}{1000\,\text{kg disolución}}$$

Entra: DEA, agua y CO_2

DEA:	$(94,5)(105) =$	9922 kg/h
Agua:	$(94,5)(105)\dfrac{(790)}{(210)} =$	37 130 kg/h
CO_2:	$(0,024)(94,5)(44) =$	98,8 kg/h
Total		47 150,8 kg/h

Caudal de CO_2 total absorbido por la columna (en kg/h):

$$L'(X_1 - X_2)(44) = (94,5)(0,426 - 0,024)(44) = 1671 \text{ kg/h}$$

Como 1671 << 47 052, puede tomarse un valor medio para toda la columna:

$$L = 47\,150,8 + \frac{1}{2}(1671) = 47\,150,8 + 835,5 = 47\,986,3$$

y sustituyendo en la Ecuación (1) se tiene:

$$(94,5)(X - 0,024)(15\,970) = (47\,986,3)(1)(T^L - 35) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad 150\,916,5(X - 0,024) = 47\,986,3(T^L - 35) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad T^L = \frac{150\,916,5}{47\,986,3}(X - 0,024) + 35 = 31,5(X - 0,024) + 35$$

Dando valores a X entre $X_1 = 0,426$ y $X_2 = 0,024$ se tiene:

X	0,024	0,1	0,2	0,3	0,4	0,426
T^L	35	37,4	40,5	43,7	46,8	47,7

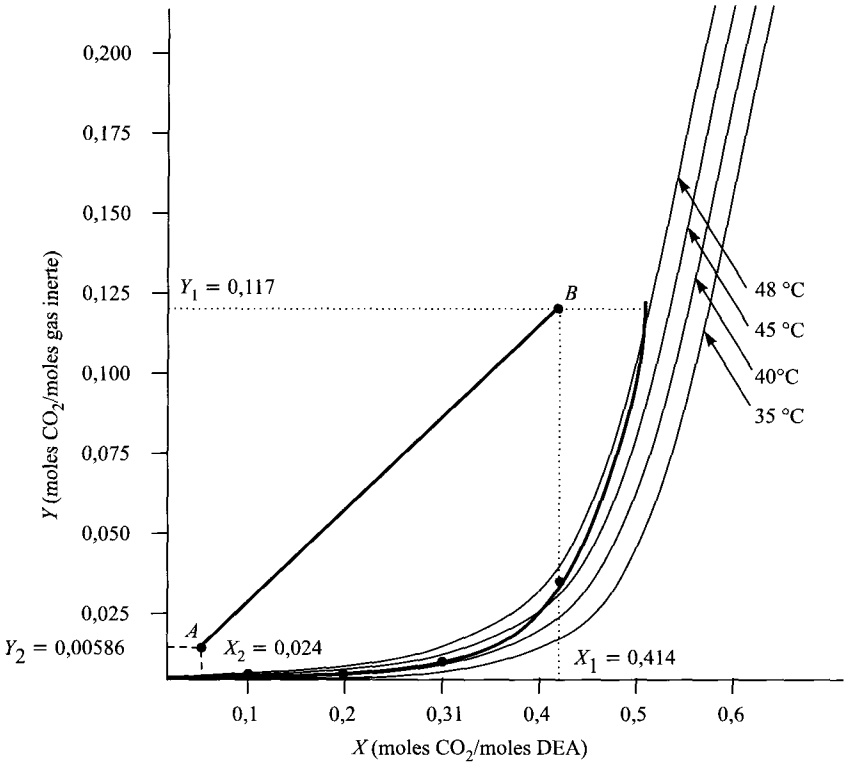
Como $(T_1^L)_{\text{supuesto}} = 45\,^{\circ}\text{C} \neq 47,7$, habrá que repetir los cálculos para $T_1^L = 48 \cong 47,7$. Los resultados obtenidos se dan a continuación:

$$X_{e1} = 0,490 \quad ; \quad L'_{\text{mín}} = 81,2 \text{ mol kg DEA/h}$$

$$L'_{\text{real}} = 97,4 \text{ mol kg DEA/h} \quad ; \quad X_1 = 0,414$$

El balance entálpico y la distribución de temperatura no variarán prácticamente del primero a segundo tanteo, por lo que se conservan los valores obtenidos.

Se traza la curva de pseudo equilibrio tomando los puntos en las isotermas correspondientes para cada valor de X.



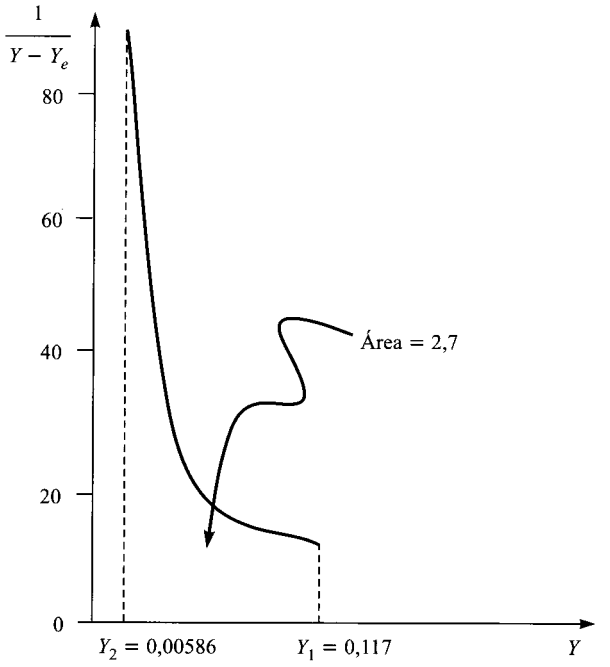
Determinación de la línea de pseudo-equilibrio para la absorción no isoterma.

La altura de la columna vendrá expresada por la ecuación siguiente:

$$h = H_{GT} \cdot N_{GT} = \frac{V'/S}{K_G a P} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_e}$$

$$N_{GT} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_e} = \int_{0,00586}^{0,117} \frac{dY}{Y - Y_e}$$

Representando gráficamente $\frac{1}{Y - Y_e}$ frente a Y, y teniendo en cuenta que la línea de unión será perpendicular al eje de las X en el diagrama Y frente a X, se tendría:



Cálculo de N_{GT} por integración gráfica.

Resultando por consiguiente:

$$N_{GT} = 2{,}7$$

8 Destilación

8.1. Introducción

8.2. Método gráfico simplificado
- 8.2.1. Coeficientes de transferencia de materia
- 8.2.2. Relación entre coeficientes de transferencia de materia
- 8.2.3. Ecuaciones de diseño
- 8.2.4. Relación entre alturas de la unidad de transferencia
- 8.2.5. Sustitución de la caldera por una corriente de vapor directo *C*
- 8.2.6. Columna de destilación con dos alimentos

8.3. Método gráfico riguroso
- 8.3.1. Determinación del número de unidades de transferencia
  - 8.3.1.1. Inyección directa de vapor
  - 8.3.1.2. Columnas complejas

8.4. Condiciones límites de operación
- 8.4.1. Razón de reflujo mínima
  - 8.4.1.1. Método gráfico simplificado
  - 8.4.1.2. Método analítico
  - 8.4.1.3. Método gráfico riguroso
- 8.4.2. Razón de reflujo infinita
  - 8.4.2.1. Método gráfico simplificado
  - 8.4.2.2. Método analítico
  - 8.4.2.3. Método gráfico riguroso
- 8.4.3. Razón de reflujo óptima

8.1. Introducción

La destilación o rectificación es una operación de separación de uno o varios componentes de una mezcla líquida o gaseosa mediante la acción de un vapor o líquido generado respectivamente por calefacción o enfriamiento de la mezcla original.

En la Figura 8.1.a) se representa una columna de relleno para la destilación con dos alimentos, uno líquido y otro vapor, y en la que existen tres sectores:

— El superior denominado de *enriquecimiento* que contiene un relleno estructurado sobre un soporte colocado por encima de un colector de líquido. En la parte superior del relleno se encuentra el distribuidor de líquido de reflujo y la salida de vapor al condensador.
— El *intermedio*, comprendido entre los dos alimentos, con un relleno donde sus elementos se disponen al azar.
— El inferior denominado de *agotamiento*, que contiene un relleno estructurado sobre un soporte, sobre el que fluye hacia abajo el producto de fondo y hacia arriba el reflujo de vapor.

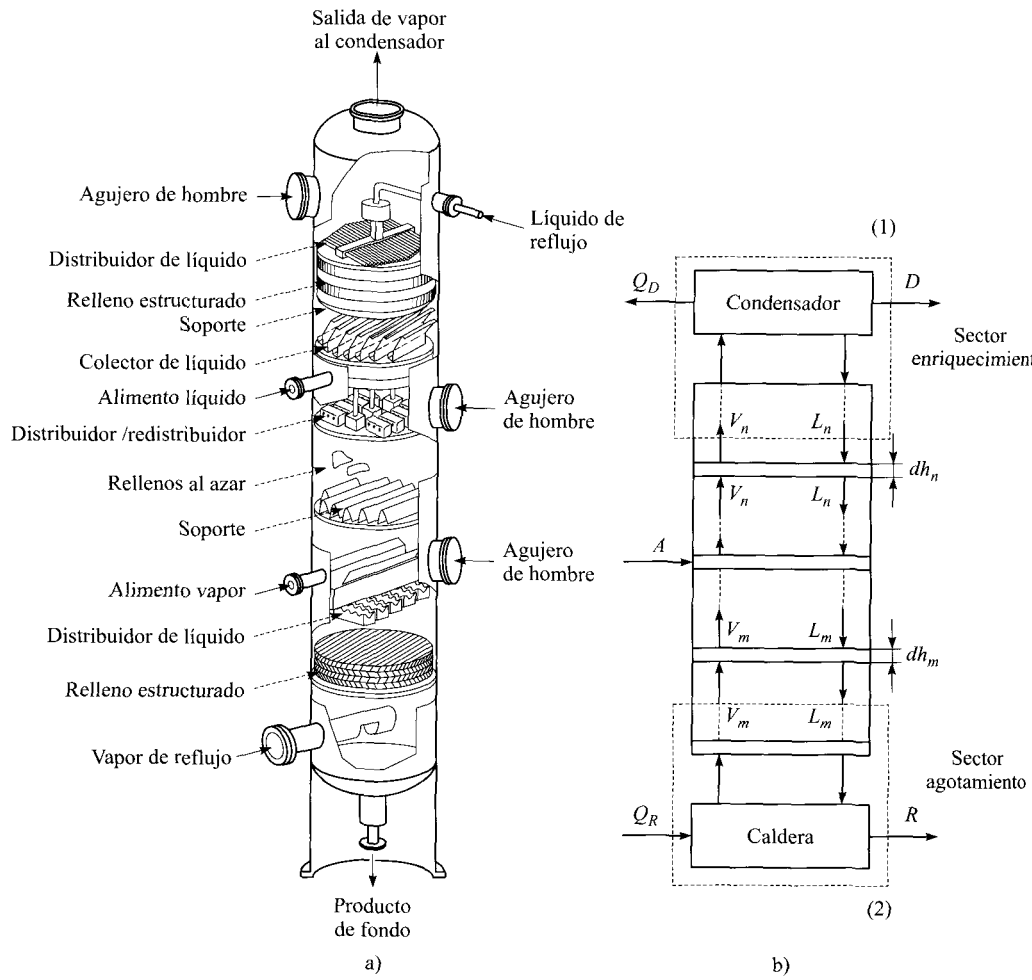


Figura 8.1. Separación de los dos componentes de una mezcla binaria en una columna de relleno, con caldera y condensador.

En la Figura 8.1.b) se representa de forma esquematizada una columna de destilación convencional para la separación de los dos componentes de una mezcla binaria.

La corriente saliente de vapor por la parte superior de la columna es condensada total o parcialmente mediante un refrigerante en el condensador, total o parcial respectivamente, parte de la misma se extrae como destilado D y la restante, como fase líquida se devuelve a la columna como reflujo. La corriente de líquido saliente de la columna por la parte inferior de la misma, pasa a una caldera en donde la fase vapor generada se introduce de nuevo en la columna y la parte líquida en equilibrio con el vapor se extrae de la misma como residuo, R.

Por Q_D se representa el caudal de calor eliminado por el condensador y por Q_R, el correspondiente introducido por la caldera.

Tanto el condensador parcial como la caldera pueden considerarse como una etapa de equilibrio cada uno.

El alimento se introduce en la columna y divide a la misma en dos sectores, de enriquecimiento, el superior, y de agotamiento, el inferior. Los caudales de líquido y vapor que atraviesan el sector de enriquecimiento los representamos por L_n y V_n respectivamente y los correspondientes que atraviesan el sector de agotamiento los representamos por L_m y V_m. Si los componentes a separar son muy parecidos químicamente, de forma que en fase líquida constituyan una mezcla con comportamiento cercano al de una mezcla ideal, se verificará que: L_n y V_n permanecerán prácticamente constantes en el sector de enriquecimiento y L_m y V_m, también serán constantes en el sector de agotamiento.

Por dh_n se representa un elemento diferencial de altura de columna en el sector de enriquecimiento y por dh_m, análogamente en el sector de agotamiento.

Representamos por (1) el volumen de control que incluye el condensador y parte del sector de enriquecimiento y por (2) el correspondiente que incluye la caldera y parte del sector de agotamiento.

8.2. Método gráfico simplificado

Consideremos el caso de destilación de mezclas binarias en que los dos componentes a separar tengan tal parecido desde el punto de vista físico-químico que sus mezclas tengan un comportamiento tan cercano a la idealidad que constituyan en cualquier proporción mezclas ideales. Para las mismas se verificará que los caudales de líquido descendente L_n, y de vapor ascendente V_n en cualquier sección del sector de enriquecimiento permanecerán constantes. Análogamente los correspondientes de líquido descendente L_m y de vapor ascendente, en el sector de agotamiento.

Balance de materia global en el volumen de control (1):

$$V_n = L_n + D \qquad [8.1]$$

Balance de materia de componente volátil en el volumen de control (1):

$$V_n \cdot y_n = L_n x_n + D z_D \qquad [8.2]$$

Análogamente en el volumen de control (2):

$$L_m = V_m + R \qquad [8.3]$$

$$L_m x_m = V_m y_m + R x_R \qquad [8.4]$$

donde:

y_n = Fracción molar del componente más volátil en la corriente vapor ascendente V_n, del sector de enriquecimiento.

x_n = Ídem del componente más volátil en la fase líquida descendente L_n, del sector de enriquecimiento.

y_m = Ídem del componente más volátil en la fase vapor ascendente V_m, del sector de agotamiento.

x_m = Ídem del componente más volátil en la fase líquida descendente L_m, del sector de agotamiento.

z_D = Fracción molar del componente más volátil en la corriente de destilado D.

x_R = Ídem del componente más volátil en la corriente residuo R.

[8.1] y [8.2]:
$$y_n = \frac{L_n}{L_n + D} x_n + \frac{D}{L_n + D} z_D \qquad [8.5]$$

[8.3] y [8.4]:
$$y_m = \frac{L_m}{L_m - R} x_m - \frac{R}{L_m - R} x_R \qquad [8.6]$$

[8.5] y [8.6] representan las ecuaciones de las rectas operativas de enriquecimiento y agotamiento respectivamente.

Recta operativa de enriquecimiento:

$$\text{Pendiente: } \frac{L_n}{L_n + D} < 1 \qquad \text{Ordenada en el origen: } \frac{D}{L_n + D} z_D$$

$$\text{Corta a la diagonal en: } y = x = z_D$$

Recta operativa de agotamiento:

$$\text{Pendiente: } \frac{L_m}{L_m - R} > 1 \qquad \text{Ordenada en el origen: } -\frac{R}{L_m - R} x_R$$

$$\text{Corta a la diagonal en: } y = x = x_R$$

Es interesante conocer el lugar geométrico de puntos correspondientes a las intersecciones posibles entre las dos rectas operativas de enriquecimiento y agotamiento respectivamente. Así tenemos:

Recta operativa de enriquecimiento:

La podemos escribir en las formas siguientes:

[8.5]:
$$y_n = \frac{L_{n+1}}{V_n} x_{n+1} + \frac{D}{V_n} z_D \quad \therefore \quad \bar{y}_a = \frac{L_{a+1}}{\bar{V}_a} x_{a+1} + \frac{D}{\bar{V}_a} z_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \bar{V}_a \cdot y_c = L_{a+1} x_c + D z_D \qquad [8.7]$$

donde (y_C , x_C) representa las coordenadas del punto de intersección, y ($\bar{V}_a$, $\bar{y}_a$), el caudal y la composición de la corriente gaseosa que asciende por el interior de la columna, inmediatamente por encima de la corriente de alimentación.

Recta operativa de agotamiento:

Análogamente:

[8.6]: $$y_m = \frac{L_{m+1}}{V_m} x_{m+1} - \frac{R}{V_m} x_R \quad \therefore \quad y_a = \frac{\bar{L}_{a+1}}{V_a} \bar{x}_{a+1} - \frac{R}{V_a} x_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad V_a \cdot y_c = \bar{L}_{a+1} x_c + R x_R \qquad [8.8]$$

donde $(\bar{L}_{a+1}, \bar{x}_{a+1})$ representa el caudal y la composición de la corriente líquida que desciende por el interior de la columna, inmediatamente por debajo de la corriente de alimentación.

Un balance de componente en toda la columna nos llevaría a la siguiente ecuación:

$$A z_A = D z_D + R x_R \qquad [8.9]$$

donde:

z_A = Fracción molar del componente más volátil en la corriente alimento A, considerado en su conjunto como un *totum revolutum*, ya que el alimento unas veces puede ser líquido, otras vapor y otras mezcla de líquido y vapor.

Restando miembro a miembro las ecuaciones representativas de las rectas operativas y teniendo en cuenta la ecuación de balance de componente en toda la columna se tiene:

$$y_c(\bar{V}_a - V_a) = -x_c(\bar{L}_{a+1} - L_{a+1}) + (D z_D + R x_R) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_c \frac{\bar{V}_a - V_a}{A} = \frac{\bar{L}_{a+1} - L_{a+1}}{A} (-x_c) + z_A \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_c(1 - q_H) = (-x_c) q_H + z_A \quad \therefore \quad y_c = \frac{q_H}{q_H - 1} x_c - \frac{z_A}{q_H - 1} \qquad [8.10]$$

Representando q_H la fracción de líquido en el alimento pero, adelantando acontecimientos, como veremos más adelante (14.2.6) tendrá el significado siguiente:

$$q_H = \frac{\text{Calor necesario para evaporar un mol de alimento}}{\text{Calor latente de vaporización}}$$

La Ecuación [8.10] es la de una línea recta representativa del lugar geométrico de los puntos correspondientes a las intersecciones posibles de las dos rectas operativas de enriquecimiento y agotamiento respectivamente.

Para conocer de forma rápida la ubicación de dicho lugar geométrico, es interesante ver cual es su intersección con la diagonal en una diagrama Y frente a X, es decir:

$$y_c = x_c \xrightarrow{[8.10]} y_c\left(1 - \frac{q_H}{q_H - 1}\right) = -\frac{z_A}{q_H - 1} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_c \frac{(-1)}{q_H - 1} = -\frac{z_A}{q_H - 1} \quad \therefore \quad y_c = x_c = z_A \qquad [8.11]$$

La línea recta representativa del lugar geométrico de las intersecciones entre ambas rectas operativas, o línea q_H, pasa por el punto: $y_C = x_C = z_A$.

En la Figura 8.2, se da la ubicación de la línea q_H en un diagrama y frente a x, para distintos valores del parámetro q_H.

$$q_H > 1 \quad \text{(líquido subenfriado)}$$

$$q_H = 1 \quad \text{(líquido a su temperatura de burbuja)}$$

$$0 < q_H < 1 \quad \text{(mezcla vapor y líquido a su temperatura de equilibrio)}$$

$$q_H = 0 \quad \text{(vapor a su temperatura de rocío)}$$

$$q_H < 0 \quad \text{(vapor recalentado)}$$

pudiéndose observar su representación en cada caso en particular.

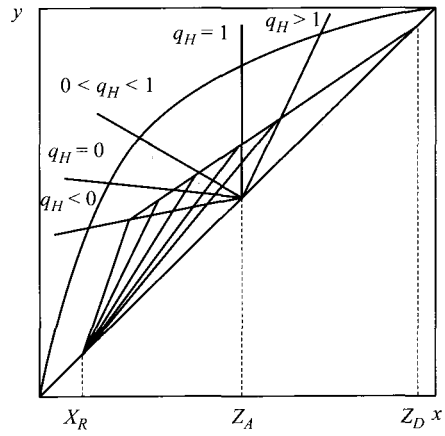


Figura 8.2. Representación gráfica en diagrama, y frente a x, de distintas líneas q_H correspondientes a distintos valores de q_H para las mismas, representativos de la condición del alimento.

8.2.1. Coeficientes de transferencia de materia

Considérese dos fases, líquida y gaseosa en contacto continuo y en donde la fase gaseosa se genera a partir de la fase líquida por vaporización y la fase líquida a partir de la gaseosa por condensación. Represéntese por y, la fracción molar del componente más volátil en la fase gaseosa y por x, análogamente en la fase líquida. En la Figura 8.3, se representa de forma esquemática un elemento diferencial de superficie interfacial, dA, así como los perfiles de concentraciones del componente más volátil tanto en la fase líquida como en la gaseosa.

Por y_0, x_0 representamos condiciones interfaciales o de equilibrio, y por y, x, condiciones en el seno de la fase, o de operación.

Análogamente a como se hiciera en absorción, se definen los coeficientes individuales y locales; y globales y locales, tanto referidos a la fase gaseosa como a la líquida, por las siguientes ecuaciones:

$$(N \cdot dA) = k_G P(y_0 - y) \cdot dA = k_G aP(y_0 - y) \cdot S\,dh \qquad [8.12]$$

$$(N \cdot dA) = k_L c_t(x - x_0) \cdot dA = k_L ac_t(x - x_0) \cdot S\,dh \qquad [8.13]$$

$$(N \cdot dA) = K_G P(y_e - y) \cdot dA = K_G aP(y_e - y) \cdot S\,dh \qquad [8.14]$$

$$(N \cdot dA) = K_L c_t(x - x_e) \cdot dA = K_L ac_t(x - x_e) \cdot S\,dh \qquad [8.15]$$

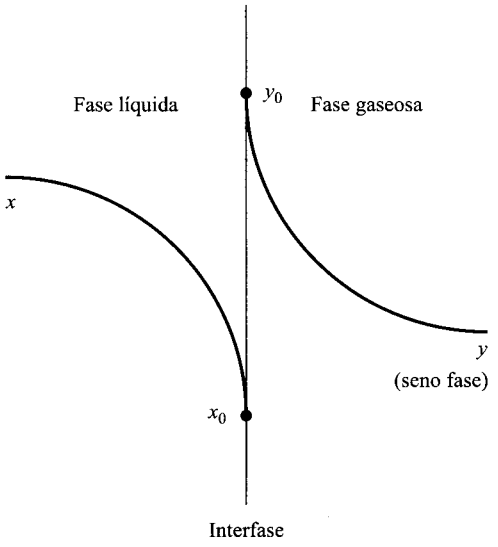


Figura 8.3. Representación esquemática de los perfiles de concentración del componente volátil tanto en fase líquida como gaseosa, a la izquierda y a la derecha del elemento diferencial, *dA*, de superficie interfacial.

donde:

k_G = Coeficiente de transferencia de materia individual y local referido a la fase gaseosa.

$k_G a$ = Coeficiente de transferencia de materia volumétrico, individual y local referido a la fase gaseosa.

k_L = Coeficiente de transferencia de materia individual y local referido a la fase líquida.

$k_L a$ = Coeficiente de transferencia de materia volumétrico, individual y local referido a la fase líquida.

K_G = Coeficiente de transferencia de materia global y local referido a la fase gaseosa como un todo.

$K_G a$ = Coeficiente de transferencia de materia volumétrico, global y local referido a la fase gaseosa como un todo.

K_L = Coeficiente de transferencia de materia global y local referido a la fase líquida como un todo.

$K_L a$ = Coeficiente de transferencia de materia volumétrico, global y local referido a la fase líquida como un todo.

8.2.2. Relación entre coeficientes de transferencia de materia

En la Figura 8.4, se hace una representación esquemática de un punto representativo de las condiciones de operación (y, x) y del correspondiente de equilibrio, representativo de las condiciones interfaciales (y_0, x_0), así como de la correspondiente fracción molar de equilibrio, x_e para la concentración de operación x, en un diagrama y-x.

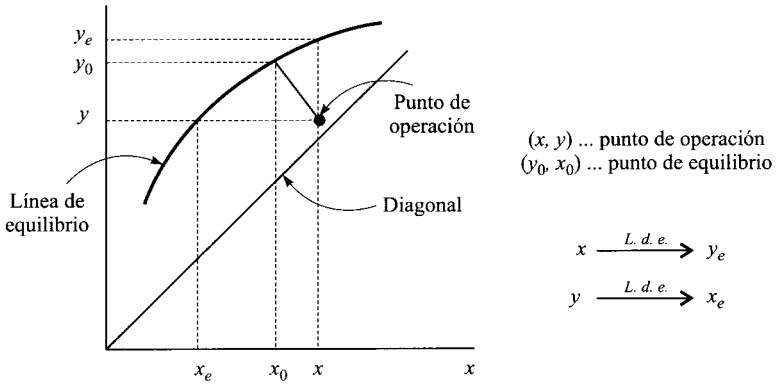


Figura 8.4. Representación gráfica en un diagrama *y-x*, de un punto de operación (y, x), otro de equilibrio (y_0, x_0) y el (y_e, x).

Teniendo en cuenta las Ecuaciones de transferencia [8.12] y [8.13], se tiene:

$$k_G P(y_0 - y)\,dA = k_L c_t (x - x_0)\,dA \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{y - y_0}{x - x_0} = \frac{k_L c_t}{k_G P} \quad \text{(línea de unión)} \qquad [8.16]$$

Ecuación representativa de la línea de unión entre condiciones interfaciales o de equilibrio y condiciones de operación.

Análogamente considerando los coeficientes volumétricos, se llega a:

$$k_G a P(y_0 - y) S\,dh = k_L a c_t (x - x_0) S\,dh \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{y - y_0}{x - x_0} = -\frac{k_L a c_t}{k_G a P} \quad \text{(línea de unión)} \qquad [8.17]$$

En la Figura 8.5 se representa en diagrama *y-x*, las líneas de operación y de equilibrio; los puntos: (y_0, x_0), (y, x) y (y_e, x); y las fuerzas impulsoras para la transferencia de materia: ($y_e - y_0$); ($y_0 - y$) y ($x_0 - x$).

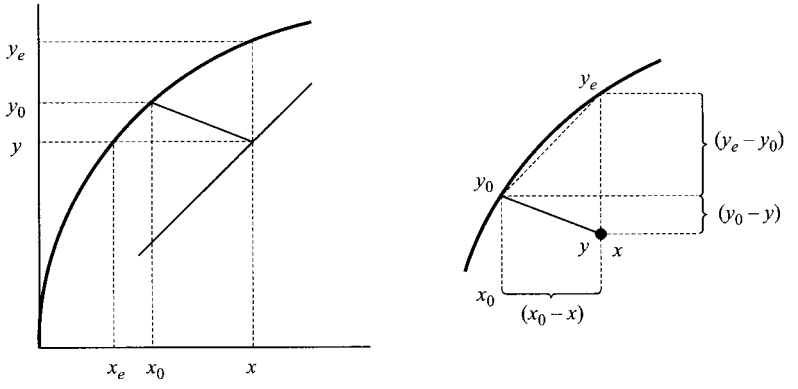


Figura 8.5. Representación en diagrama *y-x*, de los puntos: (y_0, x_0), (y, x), (y_e, x) y de las fuerzas impulsoras: ($y_e - y_0$); ($y_0 - y$) y ($x_0 - x$).

De acuerdo con la Figura 8.5 se tiene:

$$\frac{y_e - y_0}{x - x_0} = \text{tg}\,\alpha = m \quad \therefore \quad x - x_0 = \frac{y_e - y_0}{m} \qquad [8.18]$$

y recordando la Ecuación de transferencia [8.12], se llega a:

$$(N \cdot dA) = k_G P(y_0 - y) \cdot dA \quad \therefore \quad y_0 - y = \frac{N}{k_G P} \qquad [8.19]$$

Análogamente de [8.13] y [8.18]:

$$(N \cdot dA) = k_L c_t (x - x_0) \cdot dA \quad \therefore \quad x - x_0 = \frac{N}{k_L c_t} = \frac{y_e - y_0}{m} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_e - y_0 = \frac{mN}{k_L c_t} \qquad [8.20]$$

Teniendo en cuenta la Figura 8.5 y los valores correspondientes de $(y - y_0)$ y de $(y_e - y_0)$ se tiene:

$$(y_0 - y) + (y_e - y_0) = \frac{N}{k_G P} + \frac{mN}{k_L c_t} = y_e - y \qquad [8.21]$$

Teniendo en cuenta la Ecuación de transferencia [8.14], se tiene:

$$(N \cdot dA) = K_G P(y_e - y)\, dA \quad \therefore \quad y_e - y = \frac{N}{K_G P} \qquad [8.22]$$

Resultando:

$$\frac{N}{k_G P} + \frac{mN}{k_L c_t} = \frac{N}{K_G P} \quad \therefore \quad \frac{1}{k_G P} + \frac{m}{k_L c_t} = \frac{1}{K_G P} \qquad [8.23]$$

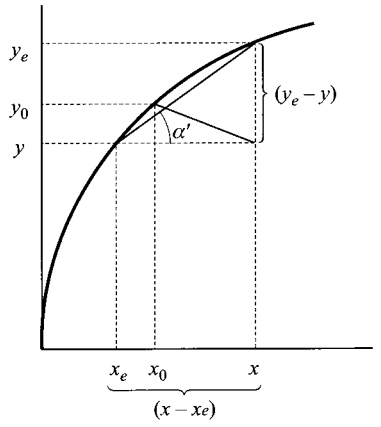
Teniendo en cuenta la Ecuación de transferencia [8.15], se tiene:

$$(N \cdot dA) = K_L c_t (x - x_e)\, dA \quad \therefore \quad N = \frac{x - x_e}{\left(\frac{1}{K_L c_t}\right)} \qquad [8.24]$$

Análogamente:

$$(N \cdot dA) = K_G P(y_e - y)\, dA \quad \therefore \quad N = \frac{y_e - y}{\left(\frac{1}{K_G P}\right)} \qquad [8.25]$$

En la Figura 8.6, se hace una representación en diagrama y-x de los puntos: (y_0, x_0), (y, x) y (y_e, x), así como de las fuerzas impulsoras: $(y_e - y)$ y $(x - x_e)$.



$$\frac{y_e - y}{x - x_e} = \text{tg}\,\alpha' = m' \;\therefore\; y_e - y = m'(x - x_e)$$

Figura 8.6. Representación en diagrama y-x de los puntos: (y_0, x_0), (y, x) y (y_e, x), así como de las fuerzas impuplsoras: ($y_e - y$) y ($x - x_e$).

Teniendo en cuenta las Ecuaciones de transferencia [8.14] y [8.15], la Figura 8.6 y las Ecuaciones [8.24] y [8.25] se tiene:

$$N = \frac{x - x_e}{\dfrac{1}{K_L c_t}} = \frac{y_e - y}{\dfrac{1}{K_G P}} = \frac{m'(x - x_e)}{\dfrac{1}{K_G P}} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{1}{K_L c_t} = \frac{1}{m K_G P} \quad \therefore \quad \frac{m'}{K_L c_t} = \frac{1}{K_G P} \qquad [8.26]$$

quedando:

$$\frac{1}{K_G P} = \frac{m'}{K_L c_t} = \frac{1}{k_G P} + \frac{m}{k_L c_t} \qquad [8.27]$$

Como $\text{tg}\,\alpha = m \cong \text{tg}\,\alpha' = m' \;\Rightarrow\; m = m'$ en la mayoría de las situaciones debido a la escasa diferencia de pendiente en la curva de equilibrio. Pudiendo escribirse:

$$\frac{1}{K_G P} = \frac{m}{K_L c_t} = \frac{1}{k_G P} + \frac{m}{k_L c_t} \qquad [8.28]$$

Ecuación de relación entre coeficientes individuales y globales de transferencia de materia.

8.2.3. Ecuaciones de diseño

Puesto que partimos de la consideración de constancia en los caudales molares de las corrientes ascendentes de vapor y descendentes de líquido en los sectores de enriquecimiento y de agotamiento, el método de cálculo será un método simplificado.

Considérese el elemento diferencial de columna de relleno, de altura dh, como se indica en la Figura 8.7. Si el mismo se considera en el sector de enriquecimiento será dh_n, y en el sector de agotamiento será dh_m.

Un balance de materia en torno a dicho elemento diferencial vendrá expresado por la siguiente ecuación:

$$-d(Vy) = -d(Lx) \qquad [8.29]$$

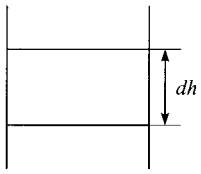


Figura 8.7. Representación esquemática de un elemento diferencial de columna de relleno de altura *dh*.

Y si lo aplicáramos al sector de enriquecimiento:

$$-V_n\,dy = -L_n\,dx \qquad [8.30]$$

Análogamente, en el sector de agotamiento:

$$-V_m\,dy = -L_m\,dx \qquad [8.31]$$

Puesto que se verifica que:

$$dA = aS\,dh \qquad [8.32]$$

siendo:

a = El área interfacial por unidad de volumen de relleno.
S = Sección transversal de la columna.

Podemos reescribir las ecuaciones de transferencia en cada sector:

$$N_n(aS\,dh_n) = k_G aP(y_0 - y)S\,dh_n = K_G aP(y_e - y)S\,dh_n = \\ = k_L ac_t(x - x_0)S\,dh_n = K_L ac_t(x - x_e)S\,dh_n \qquad [8.33]$$

$$N_m(aS\,dh_m) = k_G aP(y_0 - y)S\,dh_m = K_G aP(y_e - y)S\,dh_m = \\ = k_L ac_t(x - x_0)S\,dh_m = K_L ac_t(x - x_e)S\,dh_m \qquad [8.34]$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones de balance de materia y las de transferencia, e igualando miembro a miembro:

$$-V_n\,dy = k_G aP(y_0 - y)S\,dh_n \quad \therefore \quad dh_n = \frac{V_n/S}{k_G aP}\,\frac{dy}{y_0 - y}$$

$$-V_n\,dy = K_G aP(y_e - y)S\,dh_n \quad \therefore \quad dh_n = \frac{V_n/S}{K_G aP}\,\frac{dy}{y_e - y}$$

Integrando:

$$h_n = \frac{V_n/S}{k_G aP}\int_{y_a}^{y_0}\frac{dy}{y_0 - y} \quad ; \quad h_n = \frac{V_n/S}{K_G aP}\int_{y_a}^{y_0}\frac{dy}{y_e - y} \qquad [8.35]$$

Ecuaciones [8.35] que podemos expresar de la forma:

$$h_n = H_{Gn}\cdot N_{Gn} \quad ; \quad h_n = H_{GTn}\cdot N_{GTn} \qquad [8.36]$$

donde:

h_n = Altura de columna de relleno correpondiente al sector de enriquecimiento.

H_{Gn} = Altura de la unidad de transferencia referida a la fase gaseosa en el sector de enriquecimiento.

N_{Gn} = Número de unidades de transferencia referido a la fase gaseosa en el sector de enriquecimiento.

H_{GTn} = Altura de la unidad de transferencia global referida a la fase gaseosa como un todo, en el sector de enriquecimiento.

N_{GTn} = Número de unidades de transferencia referido a la fase gaseosa como un todo, en el sector de enriquecimiento.

Análogamente:

$$-L_n\,dx = k_L a c_t (x - x_0) S\,dh_n \quad \therefore \quad dh_n = \frac{L_n/S}{k_L a c_t}\,\frac{dx}{x - x_0}$$

$$-L_n\,dx = K_L a c_t (x - x_e) S\,dh_n \quad \therefore \quad dh_n = \frac{L_n/S}{K_L a c_t}\,\frac{dx}{x - x_e}$$

Integrando:

$$h_n = \frac{L_n/S}{k_L a c_t}\int_{x_a}^{x_0}\frac{dx}{x - x_0} \quad ; \quad h_n = \frac{L_n/S}{K_L a c_t}\int_{x_a}^{x_0}\frac{dx}{x - x_e} \qquad [8.37]$$

$$h_n = H_{Ln}\cdot N_{Ln} \quad ; \quad h_n = H_{LTn}\cdot N_{LTn} \qquad [8.38]$$

donde:

H_{Ln} = Altura de la unidad de transferencia referida a la fase líquida.

N_{Ln} = Número de unidades de transferencia referido a la fase líquida.

H_{LTn} = Altura de la unidad de transferencia referida a la fase líquida como un todo.

N_{LTn} = Número de unidades de transferencia referido a la fase líquida como un todo.

Análogamente operamos con el sector de agotamiento:

$$-V_m\,dy = k_G a P (y_0 - y) S\,dh_m \quad \therefore \quad dh_m = \frac{V_m/S}{k_G a P}\,\frac{dy}{y_0 - y}$$

$$-V_m\,dy = K_G a P (y_e - y) S\,dh_m \quad \therefore \quad dh_m = \frac{V_m/S}{K_G a P}\,\frac{dy}{y_e - y}$$

Integrando:

$$h_m = \frac{V_m/S}{k_G a P}\int_{y_R}^{y_a}\frac{dy}{y_0 - y} \quad ; \quad h_m = \frac{V_m/S}{K_G a P}\int_{y_R}^{y_a}\frac{dy}{y_e - y} \qquad [8.39]$$

$$h_m = H_{Gm}\cdot N_{Gm} \quad ; \quad h_m = H_{GTm}\cdot N_{GTm} \qquad [8.40]$$

donde:

h_m = Altura de columna de relleno correspondiente al sector de agotamiento.

H_{Gm} = Altura de la unidad de transferencia referida a la fase gaseosa en el sector de agotamiento.

N_{Gm} = Número de unidades de transferencia referido a la fase gaseosa en el sector de agotamiento.

H_{GTm} = Altura de la unidad de transferencia referida a la fase gaseosa como un todo, en el sector de agotamiento.

N_{GTm} = Número de unidades de transferencia referido a la fase gaseosa como un todo, en el sector de agotamiento.

$$-L_m\,dx = k_L a c_t (x - x_0)\,S\,dh_m \quad \therefore \quad dh_m = \frac{L_m/S}{k_L a c_t}\,\frac{dx}{x - x_0}$$

$$-L_m\,dx = k_L a c_t (x - x_e)\,S\,dh_m \quad \therefore \quad dh_m = \frac{L_m/S}{K_L a c_t}\,\frac{dx}{x - x_e}$$

Integrando:

$$h_m = \frac{L_m/S}{k_L a c_t}\int_{x_R}^{x_a}\frac{dx}{x - x_0} \quad ; \quad h_m = \frac{L_m/S}{K_L a c_t}\int_{x_R}^{x_a}\frac{dx}{x - x_e} \qquad [8.41]$$

$$h_m = H_{Lm}\cdot N_{Lm} \quad ; \quad h_m = H_{LTm}\cdot N_{LTm} \qquad [8.42]$$

donde:

H_{Ln} = Altura de la unidad de transferencia referida a la fase líquida en el sector de agotamiento.

N_{Ln} = Número de unidades de transferencia referido a la fase líquida en el sector de agotamiento.

H_{LTn} = Altura de la unidad de transferencia referida a la fase líquida como un todo, en el sector de agotamiento.

N_{LTn} = Número de unidades de transferencia referido a la fase líquida como un todo, en el sector de agotamiento.

En la Figura 8.8 se representan en diagrama *y-x*, la línea de equilibrio, de operación y de unión, Apartado a), así como también las fuerzas impulsoras $(y_e - y)$ y $(x - x_e)$, Apartado b).

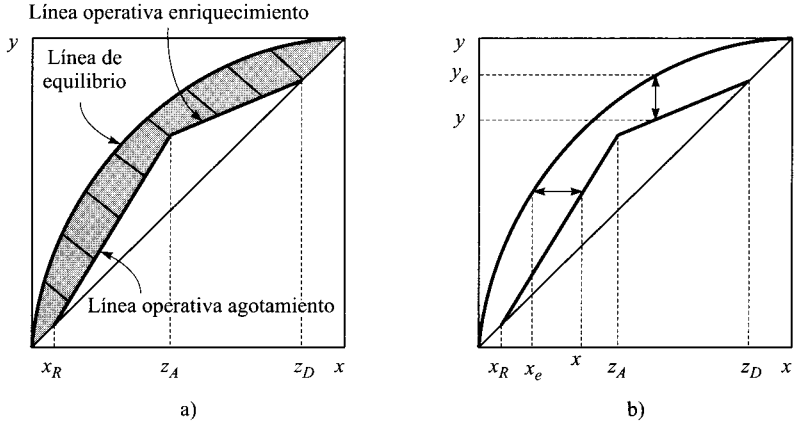


Figura 8.8. Representación esquemática en diagrama *y-x*: a) línea de equilibrio y líneas de operación; b) fuerzas impulsoras: $(y_e - y)$, y $(x - x_e)$.

Para la determinación del número de unidades de transferencia, utilizaremos los mismos métodos que se desarrollaron en el capítulo de absorción.

La poca curvatura de la línea de equilibrio en los dos sectores, hace que en la mayoría de los casos pueda utilizarse la fuerza impulsora media logarítmica.

8.2.4. Relación entre alturas de la unidad de transferencia

Partiendo de la ecuación de relación entre los coeficientes de transferencia individuales y globales, se puede llegar fácilmente a la correspondiente entre las alturas de las unidades de transferencia:

$$\frac{1}{K_G aP} = \frac{1}{k_G aP} + \frac{m}{k_L a c_t} \rightarrow \frac{V/S}{K_G aP} = \frac{V/S}{k_G aP} + \frac{V/S \cdot m \cdot L/L}{k_L a c_t} \quad \therefore$$

$$\frac{V}{K_G aPS} = \frac{V}{k_G aPS} + \frac{mV}{L}\frac{L}{k_L a c_t S} \quad \therefore$$

$$H_{GT} = H_G + \frac{mV}{L} H_L \qquad [8.43]$$

Análogamente:

$$H_{LT} = \frac{L/S}{Vm} H_{GT} = \frac{L/S}{Vm}\left[H_G + \frac{Vm}{L} H_L\right] = \frac{L/S}{Vm} H_G + \frac{L/S}{Vm}\frac{Vm}{L} H_L = \frac{L/S}{Vm} H_G + \frac{1}{S} H_L \qquad [8.44]$$

EJEMPLO 8.1.

Un total de 100 moles de una alimentación de líquido saturado formado por 40% molar de acetona y 60% molar de etanol se va a separar en una torre de relleno para obtener un producto en la parte superior que contenga 85% de acetona y otro de fondo que contenga 5% de acetona.

La destilación se realizará a la presión de 1 atm usando un condensador total y una relación de reflujo $(L_D/D) = 3{,}25$.

Determinar el número de unidades de transferencia.

Los coeficientes de transferencia de materia para este proceso son:

$$k'_y a = 0{,}2 \text{ kg mol/[m}^3 \cdot \text{s(fracción molar)]}$$

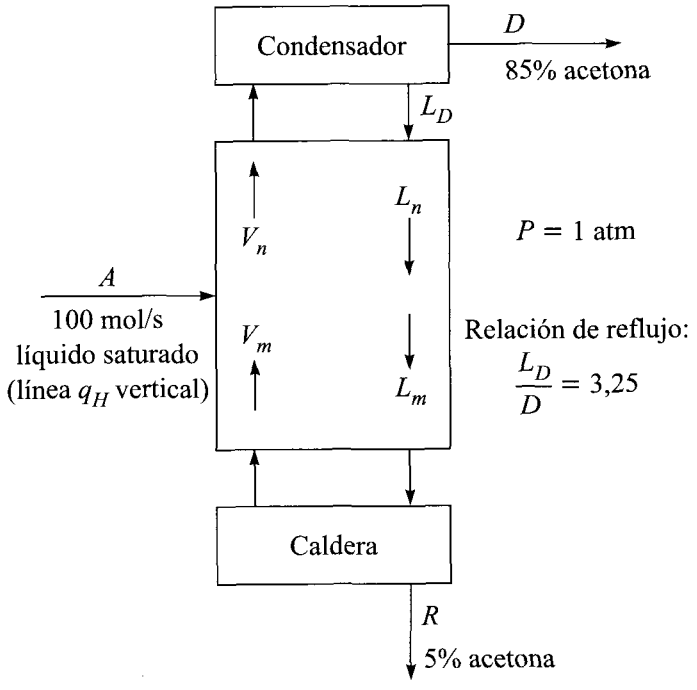
$$k'_x a = 1{,}6 \text{ kg mol/[m}^3 \cdot \text{s(fracción molar)]}$$

Datos y notas:

Los datos de equilibrio para el sistema acetona-metanol son los siguientes:

y	fracción molar acetona en vapor	0,0	0,25	0,4	0,52	0,6	0,65	0,73	0,8	0,86	0,93	1,0
x	fracción molar acetona en líquido	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0

Solución:



$$A \begin{cases} 40\% \text{ molar acetona} \\ 60\% \text{ molar etanol} \end{cases}$$

$$D \{ z_D = 0{,}85 \text{ acetona}$$

$$R \{ x_R = 0{,}05 \text{ acetona}$$

$$k'_y a = 0{,}2 \text{ kg mol}/[\text{m}^3 \cdot \text{s (fracción molar)}]$$

$$k'_x a = 1{,}6 \text{ kg mol}/[\text{m}^3 \cdot \text{s (fracción molar)}]$$

$$L_D = L_n \quad \Rightarrow \quad \frac{L_D}{D} = \frac{L_n}{D} = 3{,}25$$

Suponemos condensador total, y caldera parcial equivalente a una unidad de transferencia.
Representación de los datos de equilibrio acetona-etanol:

$$\left\{ \begin{matrix} \text{Fracción molar de acetona} \\ \text{en fase gaseosa} \end{matrix} \right\} \text{ frente } \left\{ \begin{matrix} \text{Fracción molar acetona} \\ \text{en fase líquida} \end{matrix} \right\}$$

El diagrama de equilibrio para el sistema descrito se muestra en la Figura 1:

Composición del destilado: $z_D = 0{,}85 = x_D$.
Composición del residuo: $x_R = 0{,}05$.
Composición del alimento: $z_A = 0{,}4$.
Alimento como líquido saturado: Línea q_H vertical.

Pendiente de la línea operativa de enriquecimiento:

$$\frac{L}{V} = \frac{L}{L+D} = \frac{L/D}{1+L/D} = \frac{3{,}25}{3{,}25+1{,}0} = 0{,}765$$

Intersección con el eje de las y:

$$\frac{Dx_D}{V} = \frac{Dx_D}{L+D} = \frac{x_D}{1+L/D} = \frac{0{,}85}{1+3{,}25} = 0{,}2$$

Así, la línea operativa de enriquecimiento:

$$y = 0{,}765x + 0{,}2$$

La línea operativa de agotamiento se localiza extendiendo una línea desde $x_R = y_R = 0{,}05$ hasta la intersección de la línea operativa de enriquecimiento y la recta q_H.

Seleccionando puntos a lo largo de las líneas de operación y extendiendo líneas de unión de pendiente:

$$\frac{-k'_x a}{k'_y a} = -\frac{1{,}6}{0{,}2} = -0{,}80$$

hasta intersectar la línea de equilibrio, que se corresponde con la composición interfacial o de equilibrio.

El número de unidades de transferencia para la fase gaseosa:

$$N_{G\,(\text{sector agotamiento})} = \int_{0{,}035}^{0{,}505} \frac{dy}{y_0 - y} \qquad N_{G\,(\text{sector enriquecimiento})} = \int_{0{,}505}^{0{,}892} \frac{dy}{y_0 - y}$$

Para realizar la integración numérica construimos la siguiente tabla:

x	y	y_0	$1/(y_0 - y)$
0,85	0,850	0,892	23,81
0,70	0,736	0,796	16,67
0,60	0,660	0,773	13,70
0,50	0,582	0,667	11,76
0,40	0,505	0,597	10,87
0,30	0,378	0,504	7,93
0,20	0,248	0,392	6,94
0,05	0,035	0,280	8,0

$$N_{G\,(\text{sector enriquecimiento})} = 5{,}33 \text{ unidades de transferencia}$$

$$N_{G\,(\text{sector agotamiento})} = 2{,}86 \text{ unidades de transferencia}$$

$$N_{\text{total}} = 8{,}19 \text{ unidades de transferencia}$$

Como la caldera es equivalente a una unidad de transferencia, habrá que restar esta unidad del N_{total}, resultando para la columna:

$$8{,}19 - 1 = 7{,}19 \text{ unidades de transferencia}$$

Nota:

A efectos de facilitar la resolución de este problema, se ha supuesto para la caldera una unidad de transferencia, aunque verdaderamente se comporte como una etapa teórica.

La solución correcta se conseguiría trazando desde (y_R, x_R) un escalón cuyo vértice sobre la vertical de x_R está en la línea de equilibrio. La horizontal por este punto de equilibrio cortará a la línea de operación en un punto que representa el extremo inferior del intervalo de concentraciones para trazar las rectas de unión que nos lleven a determinar las condiciones interfaciales o de equilibrio.

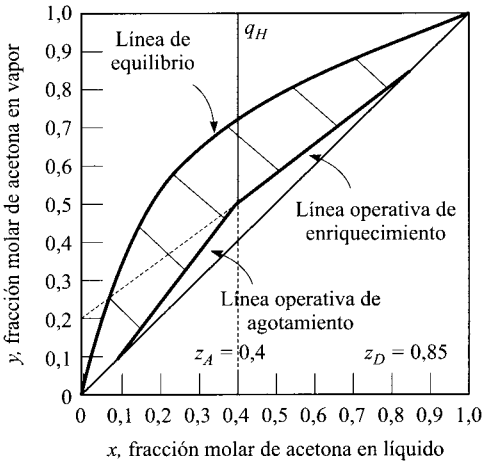


Figura 1. Representación gráfica en diagrama: *y-x* de las líneas de: equilibrio, operativa de enriquecimiento,operativa de agotamiento, y q_H.

8.2.5. Sustitución de la caldera por una corriente de vapor directo *C*

En el caso de que la mezcla binaria a destilar tenga agua como uno de los dos componentes a separar, se hace factible la sustitución de la caldera por una corriente *C* de vapor directo.

En la Figura 8.9 se representan de forma esquematizada el sector de agotamiento de una columna con caldera y el sector de agotamiento de una columna con vapor directo. Los correspondiente balances de materia globales serían respectivamente:

$$\begin{pmatrix} L_{m+1} = V_m + R & \therefore \\ \therefore \quad V_m = L_{m+1} - R \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} L_{m+1} = V_m + R - C & \therefore \\ \therefore \quad V_m = L_{m+1} + C - R \end{pmatrix}$$

donde el subíndice *m*, representa el número de unidades de transferencia.

La recta operativa de agotamiento para el caso de entrada de vapor directo sería, evidentemente:

$$y_m = \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R + C} x_{m+1} - \frac{R}{L_{m+1} - R + C} x_R \qquad [8.45]$$

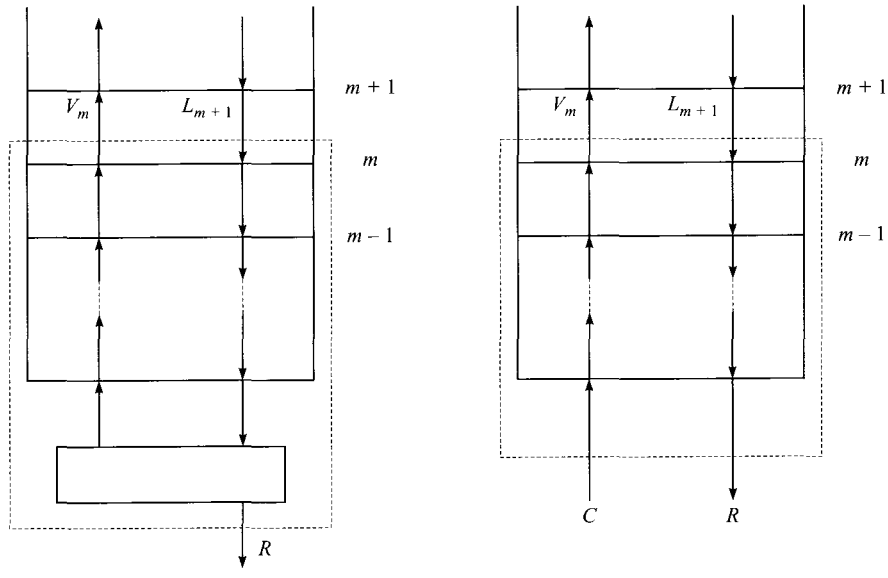


Figura 8.9. Representación esquematizada de los sectores de agotamiento de una columna convencional (izquierda) y otra de inyección directa de vapor (derecha).

Para conocer su posición en el diagrama y frente a x, encontramos su intersección con la diagonal dada por la ecuación:

$$y_m = x_{m+1}$$

Operando:

$$y_m = x_{m+1} \xrightarrow{[8.45]} y_m\left(1 - \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R + C}\right) = -\frac{R}{L_{m+1} - R + C} x_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_m \frac{-R + C}{L_{m+1} - R + C} = \frac{-R + C}{L_{m+1} - R + C} x_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_m = \frac{R}{R - C} x_R > x_R \qquad [8.46]$$

Es decir, llegamos a la conclusión de que y_m es mayor que x_R, lo que no nos dice gran cosa. Encontremos ahora la intersección con el eje de abscisas, es decir:

$$y_m = 0 \xrightarrow{[8.45]} 0 = \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R + C} x_{m+1} - \frac{R}{L_{m+1} - R + C} x_R \quad \therefore$$

$$\frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R + C} x_{m+1} = \frac{R}{L_{m+1} - R + C} x_R \quad \therefore \quad x_{m+1} = \frac{R x_R}{L_{m+1}}$$

$$R = L_{m+1} \quad ; \quad x_{m+1} = x_R \qquad [8.47]$$

Es decir, el punto de corte con el eje de abscisas está en la posición $x_{m+1} = x_R$, que es el punto extremo inferior de la recta operativa de agotamiento.

El método de cálculo sería análogo al realizado para la columna convencional con la única salvedad de que en este caso la recta operativa de agotamiento terminaría en el punto $(0, x_R)$.

8.2.6. Columna de destilación con dos alimentos

Las columnas complejas se caracterizarán por disponer de una o varias corrientes de entrada de alimento y de una o varias corrientes de extracción de producto, apareciendo como consecuencia nuevos sectores, uno por cada alimento nuevo, o corriente extractiva nueva, distintos de los que en la columna convencional teníamos, de enriquecimiento y agotamiento. Al objeto de simplificar el problema imaginemos una columna compleja que solo dispone de dos corrientes de entrada de alimento a la misma. Un balance de materia total y otro de componente volátil nos llevaría a las siguientes ecuaciones:

$$A + B = D + R \quad \therefore \quad D - A = B - R = T \qquad [8.48]$$

$$Az_A + Bz_B = Dz_D + Rx_R \quad \therefore \quad Dz_D - Az_A = Bz_B - Rx_R = Tz_T \qquad [8.49]$$

donde:

B = Caudal molar de la segunda corriente de alimentación.

T = Caudal molar de la corriente neta total que asciende o desciende por el sector intermedio.

z_T = Fracción molar de componente volátil representativa de la corriente neta total T.

Un balance entálpico en toda la columna nos llevaría a la siguiente ecuación:

$$A\mathcal{H}_A + B\mathcal{H}_B = (D\mathcal{H}_D + Q_D) + (Rh_R - Q_R) = DM_D + RM_R \quad \therefore$$
$$DM_D - A\mathcal{H}_A = B\mathcal{H}_B - RM_R = TM_T \qquad [8.50]$$

donde:

$\mathcal{H}_B$ = Entalpía específica de la corriente B (2.° alimento).

M_D = Ídem de la corriente de destilado D.

M_R = Ídem de la corriente residuo R.

M_T = Ídem de la corriente neta T.

En la Figura 8.10 se representa en forma esquematizada una columna de rectificación con dos alimentos A y B, caldera y condensador.

Un balance de materia global sobre una superficie de control que incluya en un caso a la columna completa y en otros un tramo de la misma desde una unidad de transferencia determinada, nos llevaría a las siguientes ecuaciones para el sector intermedio:

$$B - R = \bar{V}_b - L_{b+1} = \cdots = V_S - L_{S+1} = \cdots = V_a - \bar{L}_{a+1} = D - A = T \qquad [8.51]$$

donde:

$\bar{V}_b$ = Caudal molar de la corriente de vapor ascendente por el interior de la columna inmediatamente por encima de la corriente de alimentación.

L_{b+1} = Ídem de la corriente líquida descendente por encima de la corriente de alimentación.

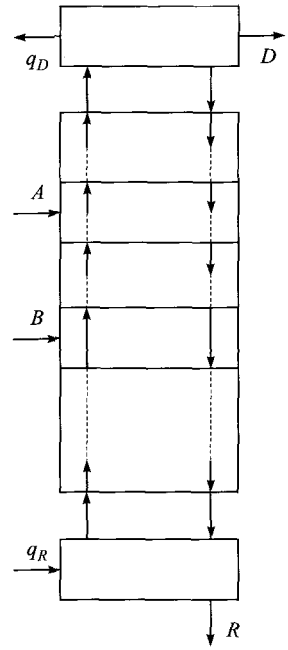


Figura 8.10. Representación esquematizada de una columna de rectificación con dos corrientes de alimentación *A* y *B*, caldera y condensador disponiendo de sector de enriquecimiento, intermedio y de agotamiento.

V_s = Ídem de la corriente vapor ascendente por el sector intermedio que sale de la unidad de transferencia s.

L_{s+1} = Ídem de la corriente líquida descendente por el sector intermedio que sale de la unidad de transferencia $s + 1$.

Análogamente un balance de componente volátil nos llevaría a las siguientes ecuaciones:

$$Bz_B - Rx_R = \bar{V}_b \cdot \bar{y}_b - L_{b+1} \cdot x_{b+1} = \cdots = V_S \cdot y_S - L_{S+1} \cdot x_{S+1} = \cdots =$$
$$= V_a \cdot y_a - \bar{L}_{a+1} \cdot \bar{x}_{a+1} = \cdots = Dz_D - Az_A = Tz_T \qquad [8.52]$$

donde: $\bar{y}_b$, x_{b+1}, y_s, x_{s+1} son las composiciones respectivas de las corrientes $\bar{V}_b$, L_{b+1}, V_s, L_{s+1}.

Recogiendo la relación para la unidad de transferencia s del sector intermedio:

$$V_S \cdot y_S - L_{S+1} x_{S+1} = Dz_D - Az_A \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_S = \frac{L_{S+1}}{V_S} x_{S+1} + \frac{Dz_D - Az_A}{V_S} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_a = \frac{\bar{L}_{a+1}}{V_a} \bar{x}_{a+1} + \frac{Dz_D - Az_A}{V_a} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \bar{y}_b = \frac{L_{b+1}}{\bar{V}_b} x_{b+1} + \frac{Dz_D - Az_A}{\bar{V}_b} \qquad [8.53]$$

Expresiones de la recta operativa correspondiente al sector intermedio, que también deberemos utilizar para encontrar el número total de unidades de transferencia en esta columna compleja.

El método de cálculo a seguir, sería análogo al de la columna convencional aunque con un nuevo sector intermedio comprendido entre las dos rectas q_A y q_B y con la línea de operación representada por la Ecuación [8.53].

Análogamente los balances entálpicos tomarían las formas siguientes:

$$B\mathcal{H}_B - RM_R = \bar{V}_b\bar{H}_b - L_{b+1}h_{b+1} = \cdots = V_SH_S - L_{S+1}h_{S+1} = \cdots = \\ = V_aH_a - \bar{L}_{a+1}\bar{h}_{a+1} = DM_D - A\mathcal{H}_A = TM_T \qquad [8.54]$$

Que nos expresa el caudal neto de entalpía que asciende o desciende por el sector intermedio y donde:

$\mathcal{H}_B$ = Entalpía específica de la corriente alimento B.

H_R = Ídem de la corriente neta descendente por el sector de agotamiento.

$\bar{H}_B$ = Ídem de la corriente vapor $\bar{V}_B$.

h_{b+1} = Ídem de la corriente de líquido L_{b+1}.

H_s = Ídem de la corriente de vapor V_s.

$\mathcal{H}_A$ = Ídem de la corriente alimento A.

$\bar{h}_{a+1}$ = Ídem de la corriente de líquido $\bar{L}_{a+1}$.

M_D = Ídem de la corriente neta ascendente por el sector de enriquecimiento.

M_T = Ídem de la corriente neta T que asciende o desciende por el sector intermedio.

8.3. Método gráfico riguroso

Tendrá en cuenta que los caudales de vapor y líquido, ascendente y descendente respectivamente en cualesquiera de los sectores que conforman la columna de rectificación no son constantes y se podrá aplicar a cualquier mezcla binaria sin que haya restricciones al respecto.

Considérese una columna de rectificación adiabática de mezclas binarias con presión en cabeza controlante.

Este método toma como variables de diseño fijas las siguientes:

$$A, \quad z_A, \quad T_A, \quad P_A$$

y como variables de diseño libres:

$$z_D, \quad x_R, \quad L_D/D, \quad a_{\text{opt.}}$$

Utilizando además, las constantes de equilibrio, entalpías específicas para la fase líquida y para la fase vapor, como funciones de la temperatura, expresadas de la forma siguiente:

$$k = k(T) \quad ; \quad h = h(T) \quad ; \quad H = H(T)$$

Mediante la realización de balances de materia total y de componente volátil así como los de entalpía, tendremos:

$$\bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = (D + L_D) - L_D = D \qquad [8.55]$$

$$\bar{V}_a\bar{y}_a - L_{a+1}x_{a+1} = \cdots = V_n y_n - L_{n+1}x_{n+1} = \cdots = (D + L_D)y_{M+N} - L_D x_D = Dz_D \qquad [8.56]$$

$$\bar{V}_a\bar{H}_a - L_{a+1}h_{a+1} = \cdots = V_n H_n - L_{n+1}h_{n+1} = \cdots = (D + L_D)H_{M+N} - L_D h_D = \\ = D\mathcal{H}_D + Q_D = D \cdot M_D \qquad [8.57]$$

donde:

D = Es el caudal neto de materia ascendente por el sector de enriquecimiento, que se corresponde con la corriente de destilado.

Dz_D = Es el caudal neto de materia de componente volátil ascendente por el sector de enriquecimiento.

DM_D = Es el caudal neto de entalpía ascendente por el sector de enriquecimiento, suma del portado por la corriente destilado ($D\mathcal{H}_D$) y el extraído en el condensador (Q_D).

Tomando una de las ecuaciones genéricas de balance de componente volátil y transformando se tiene:

$$[8.56] \rightarrow \quad V_n y_n = L_{n+1}x_{n+1} + Dz_D \quad \therefore \quad (L_{n+1} + D)y_n = L_{n+1}x_{n+1} + Dz_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{z_D - y_n}{y_n - x_{n+1}} \qquad [8.58]$$

Por otra parte, de forma análoga:

$$[8.55] \rightarrow \quad V_n = L_{n+1} + D \rightarrow (L_{n+1} + D)H_n = L_{n+1}h_{n+1} + DM_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{n+1}(H_n - h_{n+1}) = D(M_D - H_n) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{M_D - H_n}{H_n - h_{n+1}} \qquad [8.59]$$

Igualando los segundos miembros de las dos últimas expresiones para L_{n+1}/D, se tiene:

$$\frac{z_D - y_n}{y_n - x_{n+1}} = \frac{M_D - H_n}{H_n - h_{n+1}} \quad \therefore \quad \frac{M_D - H_n}{z_D - y_n} = \frac{H_n - h_{n+1}}{y_n - x_{n+1}} \qquad [8.60]$$

Expresión última coincidente con la ecuación de una recta que pasa por los puntos:

$$(h_{n+1}, x_{n+1}),\ (H_n, y_n) \text{ y } (M_D, z_D)$$

En una representación gráfica h frente a x y H frente a y, esta ecuación es de la recta operativa de enriquecimiento que pasa por el polo de enriquecimiento (M_D, z_D) y une el punto (h_{n+1}, x_{n+1}) representativo de la corriente líquida descendente de la unidad de transferencia $n + 1$ con el punto (H_n, y_n) también representativo de la corriente de vapor ascendente de la unidad de transferencia inmediatamente inferior, n.

Análogamente para el sector de agotamiento:

$$\bar{L}_{a+1} - V_a = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = L_1 - V_R = (R + V_R) - V_R = R \qquad [8.61]$$

$$\bar{L}_{a+1}\bar{x}_{a+1} - V_a y_a = \cdots = L_{m+1}x_{m+1} - V_m y_m = \cdots = \\ = L_1 x_1 - V_R y_R = (R + V_R)x_1 - V_R y_R = R x_R \qquad [8.62]$$

$$\bar{L}_{a+1}\bar{h}_{a+1} - V_a H_a = \cdots = L_{m+1}h_{m+1} - V_m H_m = \cdots = L_1 h_1 - V_R H_R = \\ = (R + V_R)h_1 - V_R H_R = R h_R - Q_R = R \cdot M_R \qquad [8.63]$$

donde:

R = Es el caudal neto total de materia descendente por el sector de agotamiento, que se corresponde con la corriente de residuo.

Rx_R = Es el caudal neto de materia de componente volátil descendente por el sector de agotamiento.

RM_R = Es el caudal neto de entalpía descendente por el sector de agotamiento, diferencia entre el portado por la corriente de residuo (Rh_R) y el caudal suministrado por la caldera (Q_R).

Tomando una de las ecuaciones genéricas de balance de componente volátil y transformando se tiene:

$$[8.62] \rightarrow \quad (L_{m+1} - R)y_m = L_{m+1}x_{m+1} - R x_R \quad \therefore \quad L_{m+1}(y_m - x_{m+1}) = R(y_m - x_R) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{L_{m+1}}{R} = \frac{y_m - x_R}{y_m - x_{m+1}} \qquad [8.64]$$

Por otra parte, de forma análoga:

$$[8.61] \rightarrow \quad L_{m+1} - V_m = R \quad \therefore \quad V_m = L_{m+1} - R$$

$$L_{m+1}h_{m+1} - (L_{m+1} - R)H_m = R M_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{m+1}(h_{m+1} - H_m) = R(M_R - H_m) \quad \therefore \quad \frac{L_{m+1}}{R} = \frac{H_m - M_R}{H_m - h_{m+1}} \qquad [8.65]$$

Igualando los segundos miembros de las dos últimas expresiones para L_{n+1}/R, se tiene:

$$\frac{H_m - M_R}{H_m - h_{m+1}} = \frac{y_m - x_R}{y_m - x_{m+1}} \quad \therefore \quad \frac{H_m - M_R}{y_m - x_R} = \frac{H_m - h_{m+1}}{y_m - x_{m+1}} \qquad [8.66]$$

Expresión última coincidente con la ecuación de una recta que pasa por los puntos:

$$(H_m, y_m),\ (h_{m+1}, x_{m+1}) \text{ y } (M_R, x_R)$$

En una representación gráfica h frente a x y H frente a y, esta ecuación es de la recta operativa de agotamiento que pasa por el polo de agotamiento (M_R, x_R) y une el punto (h_{m+1}, x_{m+1}) representativo de la corriente líquida descendente de la unidad de transferencia $m + 1$ con el punto (H_m, y_m) también representativo de la corriente de vapor ascendente de la unidad de transferencia inmediatamente inferior, m.

Un balance de componente volátil en toda la columna nos llevaría a las siguientes ecuaciones:

$$(D + R)z_A = Dz_D + Rx_R \quad \therefore \quad D(z_A - z_D) = R(x_R - z_A) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{D}{R} = \frac{x_R - z_A}{z_A - z_D} = \frac{z_A - x_R}{z_D - z_A} \qquad [8.67]$$

Análogamente otro balance entálpico nos llevaría a:

$$(D + R)\mathcal{H}_A = DM_D = RM_R \quad \therefore \quad D(\mathcal{H}_A - M_D) = R(M_R - \mathcal{H}_A) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{D}{R} = \frac{M_R - \mathcal{H}_A}{\mathcal{H}_A - M_D} = \frac{\mathcal{H}_A - M_R}{M_D - \mathcal{H}_A} \qquad [8.68]$$

Igualando los segundos miembros de las dos últimas ecuaciones representativas de la razón D/R se tendrá:

$$\frac{\mathcal{H}_A - M_R}{z_A - x_R} = \frac{M_D - \mathcal{H}_A}{z_D - z_A} \qquad [8.69]$$

Expresión última coincidente con la ecuación de una recta denominada polar, que pasa por los puntos:

$$(M_D, z_D),\ (\mathcal{H}_A, z_A) \text{ y } (M_R, x_R)$$

representativos del polo de enriquecimiento (M_D, z_D), alimento $(\mathcal{H}_A, z_A)$ y polo de agotamiento (M_R, x_R) respectivamente, en una representación gráfica h frente a x y H frente a y.

Teniendo en cuenta las ecuaciones ya deducidas de balance de materia total y entálpico:

$$V_n = L_{n+1} + D \rightarrow (L_{n+1} + D)H_n = L_{n+1}h_{n+1} + DM_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{m+1}(H_n - h_{n+1}) - D(M_D - H_n) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{M_D - H_n}{H_n - h_{n+1}} \quad \therefore \quad \frac{L_D}{D} = \frac{M_D - H_{M+N}}{H_{M+N} - h_D} \qquad [8.70]$$

Ecuación que nos da el valor de la razón de reflujo externa en función de las entalpías específicas: M_D, H_{M+N} y h_D.

Análogamente:

$$D = V_n - L_{n+1} \rightarrow V_nH_n - L_{n+1}h_{n+1} = (V_n - L_{n+1})M_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{n+1}(M_D - h_{n+1}) = V_n(M_D - H_n) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{L_{n+1}}{V_n} = \frac{M_D - H_n}{M_D - h_{n+1}} \quad \therefore \quad \frac{L_D}{V_{M+N}} = \frac{M_D - H_{M+N}}{M_D - h_D} \qquad [8.71]$$

Ecuación que nos da el valor de la razón de reflujo interna para el tope de la columna también en función de las entalpías específicas: M_D, H_{M+N} y h_D.

De forma análoga para el sector de agotamiento:

$$L_{m+1} - V_m = R \quad \therefore \quad V_m = L_{m+1} - R$$

$$L_{m+1}h_{m+1} - (L_{m+1} - R)H_m = RM_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{m+1}(h_{m+1} - H_m) = R(H_R - H_m) \quad \therefore \quad \frac{L_{m+1}}{R} = \frac{H_m - M_R}{H_m - h_{m+1}} \qquad [8.72]$$

Ecuación que nos da el valor de la razón de reflujo externa para el sector de agotamiento en función de las entalpías específicas: H_m, M_R y h_{m+1}.

De forma análoga:

$$L_{m+1} - V_m = R$$

$$L_{m+1}h_{m+1} - V_mH_m = (L_{m+1} - V_m)M_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{m+1}(h_{m+1} - H_R) = V_m(H_m - M_R) \quad \therefore \quad \frac{L_{m+1}}{V_m} = \frac{H_m - M_R}{h_{m+1} - M_R} \qquad [8.73]$$

Ecuación que nos da la razón de reflujo interna para el sector de agotamiento en función de las entalpías específicas: H_m, h_{m+1} y M_R.

8.3.1. Determinación del número de unidades de transferencia

En un diagrama entalpía-concentración H frente a y y h frente a x se representan:

— Línea del vapor: H frente a y.
— Línea del líquido: h frente a x.
— Polo de enriquecimiento: (M_D, z_D).
— Alimentación: $(\mathcal{H}_A, z_A)$.
— Polo de agotamiento: (M_R, x_R).
— Recta polar que pasa por: (M_D, z_D), $(\mathcal{H}_A, z_A)$ y (M_R, x_R).

Por otra parte, en un diagrama de composiciones y frente a x, se representa la línea de equilibrio, de manera que para cada composición x de la fase líquida encontramos la correspondiente y de la fase gaseosa y viceversa. Si el condensador es parcial tendremos para cada (y_D, x_D) la pareja de puntos en el diagrama entalpía-concentración: (y_D, H_D) y (x_D, h_D). El segmento que los une será representativo de la etapa teórica correspondiente al condensador.

Si el condensador es total se verificará:

$$z_D = x_D = y_D = y_{M+N}$$

y no dispondremos de etapa teórica.

Por el polo (M_D, z_D) se traza un haz de rectas que interceptarán a las líneas: H frente a y, h frente a x, en los puntos de abscisas respectivas y_n, x_{n+1}, representativos de la línea operativa de enriquecimiento, que representaremos en el diagrama y frente a x, como puntos (y_n, x_{n+1}) constituyentes de tal línea operativa.

Análogamente, por el polo (M_R, x_R) se traza un haz de rectas que interceptarán a las líneas de vapor y de líquido en el diagrama de (H, h) frente a (y, x) en puntos de abscisas respectivas y_m, x_{m+1}, de la línea operativa de agotamiento, que representaremos en el diagrama y frente a x como puntos (y_m, x_{m+1}) de tal línea operativa.

Una vez se han representado:

— Línea de equilibrio

— Línea de operación de enriquecimiento y
— Línea de operación de agotamiento

se trazan las líneas de unión entre ambas y se resuelven las correspondientes integrales representativas de las ecuaciones de diseño, obteniéndose para cada sector el correspondiente número de unidades de transferencia.

En la Figura 8.11 se representan en el diagrama (H, h)-(y, x) los correspondientes haces de rectas que nos llevarán a la determinación de los puntos de las respectivas líneas de operación de enriquecimiento y agotamiento.

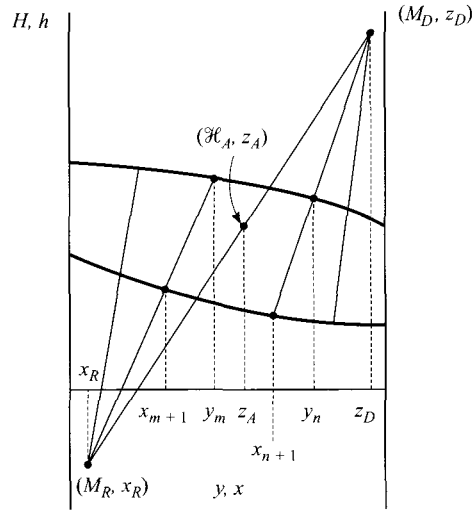


Figura 8.11. Representación en diagrama (H, h)-(y, x) de dos haces de rectas que pasan por los polos (M_D, z_D) y (M_R, x_R) para la obtención de los puntos (y_n, x_{n+1}) y (y_m, x_{m+1}) genéricos de las líneas operativas de enriquecimiento y agotamiento respectivamente.

En la Figura 8.12, se representan en diagrama y-x las líneas de: equilibrio, operación de enriquecimiento, operación de agotamiento y las de unión, necesarias para la determinación del número de unidades de transferencia correspondiente a cada uno de los sectores de la columna.

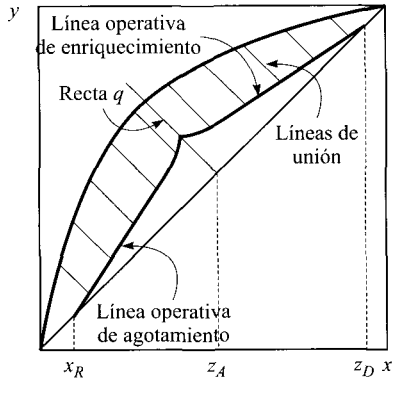


Figura 8.12. Representación en diagrama y-x de las líneas de: equilibrio, operación de enriquecimiento, operación de agotamiento y las de unión, necesarias para la determinación del número de unidades de transferencia correspondiente a cada uno de los sectores de la columna.

8.3.1.1. Inyección directa de vapor

Si uno de los dos componentes de la mezcla binaria a destilar fuera agua, se hace factible la sustitución de la caldera por una corriente C de vapor directo.

De forma inmediata se llegará a las ecuaciones siguientes:

$$\frac{\mathcal{H}_A - M_R}{z_A - x_R} = \frac{M_D - \mathcal{H}_A}{z_D - z_A} \quad \Rightarrow \quad \frac{\mathcal{H}_A - M_C}{z_A - x_C} = \frac{M_D - \mathcal{H}_A}{z_D - z_A} \qquad [8.74]$$

Ecuación última que es la de una línea recta que pasa por los puntos:

$$\left\{\begin{array}{c}(\mathcal{H}_A, z_A)\text{: Representativo de la alimentación}\\(M_C, x_C)\text{: Representativo del polo de agotamiento}\\(M_D, z_D)\text{: Representativo del polo de enriquecimiento}\end{array}\right\}$$

donde:

M_C = Es la entalpía específica de la corriente neta de materia que desciende o asciende por el sector de agotamiento.

x_C = Es la fracción molar de componente volátil en la misma.

Un balance de materia total para toda la columna (*véase* Figura 8.9) daría:

$$A + C = D + R \qquad [8.75]$$

donde C es el caudal de vapor vivo alimentado a la columna.

Por otra parte si se tiene en cuenta el punto de intersección de coordenadas $(\mathcal{H}_S, x_S)$ de las rectas que pasan por las parejas de puntos:

$$(M_D, z_D), (h_R, x_R) \quad \text{y} \quad (H_C, 0), (\mathcal{H}_A, z_A)$$

se llegaría fácilmente a las siguientes relaciones:

$$\frac{C}{A} = \frac{\mathcal{H}_S - \mathcal{H}_A}{H_C - \mathcal{H}_S} = \frac{z_S - z_A}{0 - z_S} \quad \therefore \quad \frac{\mathcal{H}_S - \mathcal{H}_A}{z_S - z_A} = \frac{H_C - \mathcal{H}_S}{0 - z_S} \qquad [8.76]$$

que nos daría la cantidad de vapor a introducir por unidad de cantidad de alimento. En la Figura 8.13, se hace una representación gráfica de los puntos y líneas relevantes para llevar a cabo la determinación del número de unidades de transferencia siguiendo el método de cálculo riguroso.

8.3.1.2. Columnas complejas

En la Figura 8.10 se representó de forma esquematizada una columna de rectificación con dos corrientes de alimentación A y B, caldera y condensador como ejemplo más simplificado de columna compleja. Los balances de materia totales o de componente volátil, y los correspondientes entálpicos, genéricos o específicos, nos llevan a las siguientes ecuaciones:

$$A + B = D + R \quad \therefore \quad D - A = B - R = T \qquad [8.77]$$

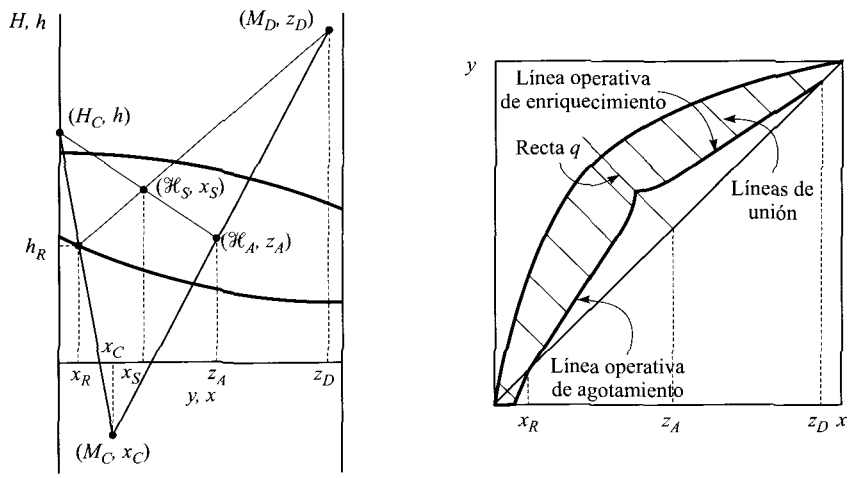


Figura 8.13. Representación gráfica: a) en diagrama (*H*, *h*) – (*y*, *x*) de los polos: (M_D, z_D) y (M_C, x_C), así como también del punto singular ($\mathcal{H}_S$, x_S); b) en diagrama *y*-*x* de las líneas de: equilibrio, operación de enriquecimiento, operación de agotamiento y de unión, necesarias para la determinación del número de unidades de transferencia correspondiente a cada uno de los sectores de la columna.

$$Az_A + Bz_B = Dz_D + Rx_R \quad \therefore \quad Dz_D - Az_A = Bz_B - Rx_R = Tz_T \qquad [8.78]$$

$$Az_A = (q_A \cdot A)x_A + [(1 - q_A)A]y_A \qquad [8.79]$$

$$Bz_B = (q_B \cdot B)x_B + [(1 - q_B)B]y_B \qquad [8.80]$$

$$A\mathcal{H}_A + B\mathcal{H}_B = (D\mathcal{H}_D + Q_D) + (Rh_R - Q_R) = DM_D + RM_R \quad \therefore$$

$$DM_D - A\mathcal{H}_A = B\mathcal{H}_B - RM_R = TM_T \qquad [8.81]$$

Análogamente, en el sector de enriquecimiento:

$$\bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = (L_D + D) - L_D = D \qquad [8.55]$$

$$\bar{V}_a\bar{y}_a - L_{a+1}x_{a+1} = \cdots = V_n y_n - L_{n+1}x_{n+1} = \cdots =$$

$$= (L_D + D)y_{M+N} - L_D x_D = Dz_D \qquad [8.56]$$

$$\bar{V}_a\bar{H}_a - L_{a+1}h_{a+1} = \cdots = V_n H_n - L_{n+1}h_{n+1} = \cdots =$$

$$= (L_D + D)H_{M+N} - L_D h_D = D\mathcal{H}_D + Q_D = DM_D \qquad [8.57]$$

Ídem en el sector de agotamiento:

$$\bar{L}_{b+1} - V_b = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = L_1 - V_R = (R + V_R) - V_R = R \qquad [8.58]$$

$$\bar{L}_{b+1}\bar{x}_{b+1} - V_b y_b = \cdots = L_{m+1}x_{m+1} - V_m y_m = \cdots =$$
$$= L_1 x_1 - V_R y_R = (R + V_R)x_1 - V_R y_R = R x_R \qquad [8.59]$$

$$\bar{L}_{b+1}\bar{h}_{b+1} - V_b H_b = \cdots = L_{m+1}h_{m+1} - V_m H_m = \cdots = L_1 h_1 - V_R H_R =$$
$$= (R + V_R)h_1 - V_R H_R = R h_R - Q_R = R M_R \qquad [8.60]$$

Ídem en el sector intermedio:

$$B - R = \bar{V}_b - L_{b+1} = \cdots = V_S - L_{S+1} = \cdots = V_a - \bar{L}_{a+1} = \cdots = D - A = T \qquad [8.61]$$

$$B z_B - R x_R = \bar{V}_b \bar{y}_b - L_{b+1}x_{b+1} = \cdots = V_S y_S - L_{S+1}x_{S+1} = \cdots =$$
$$= V_a y_a - \bar{L}_{a+1}\bar{x}_{a+1} = \cdots = D z_D - A z_A + T z_T \qquad [8.62]$$

$$B\mathcal{H}_B - R M_R = \bar{V}_b \bar{H}_b - L_{b+1}h_{b+1} = \cdots = V_S H_S - L_{S+1}h_{S+1} = \cdots =$$
$$= V_a H_a - \bar{L}_{a+1}\bar{h}_{a+1} = D M_D - A\mathcal{H}_A = T M_T \qquad [8.63]$$

En la Figura 8.14 se representa en diagrama: $(H, h) - (y, x)$ el caso particular de rectificación con dos alimentos, tan que se cumple: $D > B$ y $F = A + B$.

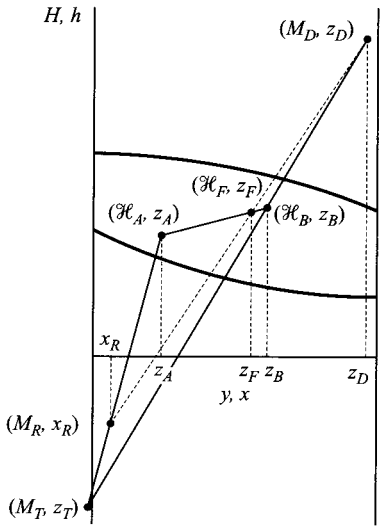


Figura 8.14. Representación gráfica en diagrama (H, h)-(y, x) de la rectificación con dos alimentos tal que se cumple: $D > B$ y $F = A + B$.

En la Figura 8.15, se representa en diagrama: y-x, las líneas de: equilibrio, operación de enriquecimiento, operación intermedia y operación de agotamiento, así como también las correspondientes líneas de unión, que para este caso de rectificación con dos alimentos, son necesarias para la determinación del número de unidades de transferencia correspondiente a cada uno de los sectores de la columna.

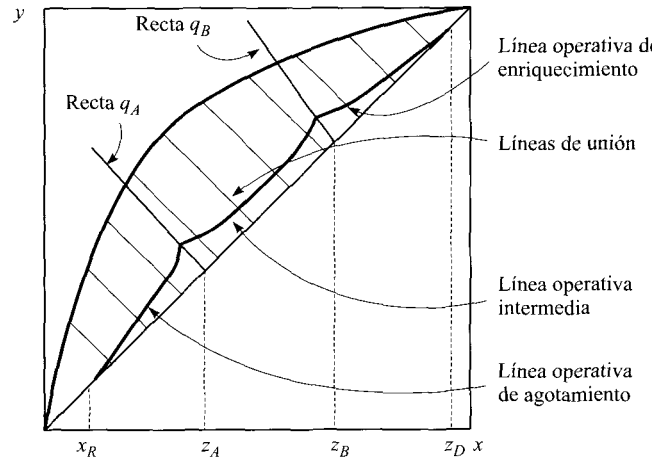


Figura 8.15. Representación gráfica en diagrama: *y-x*, de las líneas de: equilibrio, operación de enriquecimiento, operación intermedia y operación de agotamiento, así como también las correspondientes líneas de unión, que para el caso de rectificación con dos alimentos, son necesarias para la determinación del número de unidades de transferencia correspondiente a cada uno de los sectores de la columna.

8.4. Condiciones límites de operación

Son dos las condiciones límites de operación:

— Razón de reflujo mínima: Número de unidades de transferencia infinito.
— Razón de reflujo infinita: Número de unidades de transferencia mínimo.

A continuación pasamos a considerar estas condiciones límites para los distintos métodos empleados.

8.4.1. Razón de reflujo mínima

8.4.1.1. Método gráfico simplificado

En la Figura 8.16 se representa gráficamente en diagrama y frente a x:

a) — Línea de equilibrio.
— Dos rectas de operación: DP y DP'.
— Recta q_H.

El punto P' de intersección de la recta q_H con la recta operativa DP', coincide con un punto de la línea de equilibrio.

b) — Línea de equilibrio.
— Dos rectas de operación DP y DP'.
— Recta q_H.

La recta de operación DP, es tangente a la curva de equilibrio con el punto de tangencia T.

En el caso a) la pendiente de la recta de operación DP' sería mínima y por tener un punto en común con la línea de equilibrio al seguir el procedimiento de determinación del número de unidades de transferencia, se obtendría un número infinito de tales unidades.

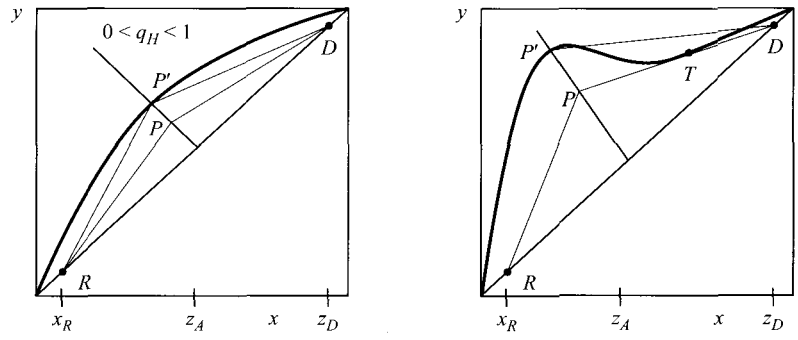


Figura 8.16. Representación gráfica en diagrama *y* frente a *x*: a) recta de operación *DP'* de pendiente mínima; b) recta de operación *DP*, con punto de tangencia *T*.

En el caso b) la pendiente de la recta de operación *DP* tangente a la línea de equilibrio, tiene mayor pendiente que la correspondiente *DP'*, contando también con un punto de la línea de equilibrio, el de tangencia *T*. Por lo cual con esta recta operativa también se conseguirá un número de unidades de transferencia infinito lo que nos daría por su pendiente la razón de reflujo mínima.

A continuación se dan las expresiones correspondientes tanto para la razón de reflujo externa como interna y sus respectivas razones de reflujo mínimas.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Relación de}\\ \text{reflujo externa}\end{array}\right\}: \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{L_D}{D} = \frac{z_D - y_n}{y_n - x_{n+1}} \left\{\begin{array}{l}\dfrac{L_D}{D} = \dfrac{L_D/V_{M+N}}{1 - L_D/V_{M+N}}\\ \dfrac{L_D}{V_{M+N}} = \dfrac{L_D/D}{1 + L_D/D}\end{array}\right. \quad [8.64]$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Relación de}\\ \text{reflujo interna}\end{array}\right\}: \frac{L_{n+1}}{V_n} = \frac{z_D - y_n}{z_D - x_{n+1}} \quad [8.65]$$

$$\left.\frac{L_D}{D}\right|_{\text{mín}} = \frac{z_D - y_a}{y_a - x_a} \quad [8.66]$$

$$\left.\frac{L_D}{V}\right|_{\text{mín}} = \frac{z_D - y_a}{z_D - x_a} \quad [8.67]$$

8.4.1.2. Método analítico

Para el caso de mezclas binarias que puedan considerarse con comportamiento ideal y con volatilidad relativa de los componentes constante, se establecen las ecuaciones de caudales netos de los dos componentes en el sector de enriquecimiento:

$$V_n \cdot y_{1,n} - L_{n+1} \cdot x_{1,n+1} = D \cdot z_{1,D} \quad [8.68]$$

$$V_n \cdot y_{2,n} - L_{n+1} \cdot x_{2,n+1} = D \cdot z_{2,D} \quad [8.69]$$

Donde el subíndice *n* se refiere a la unidad de transferencia *n*.

Transformando:

$$\left.\begin{aligned} \therefore\ \frac{V_n}{D}\cdot y_{1,n} &= \left(\frac{L_{n+1}}{D}\right)_{\text{mín}} x_{1,n} + z_{1,D} \\ \therefore\ \frac{V_n}{D}\cdot y_{2,n} &= \left(\frac{L_{n+1}}{D}\right)_{\text{mín}} x_{2,n} + z_{2,D} \end{aligned}\right\} \left\{ \frac{y_{1,n}}{y_{2,n}} = \frac{\left(\frac{L_n}{D}\right)_{\text{mín}} x_{1,n} - z_{1,D}}{\left(\frac{L_n}{D}\right)_{\text{mín}} x_{2,n} - z_{2,D}} \right. \qquad [8.70]$$

y teniendo en cuenta la expresión de la volatilidad relativa α_{12}, se tiene:

$$\alpha_{12} = \frac{\frac{y_{1,n}}{y_{2,n}}}{\frac{x_{1,n}}{x_{2,n}}} \quad \therefore \quad \alpha_{12}\frac{x_{1,n}}{x_{2,n}} = \frac{y_{1,n}}{y_{2,n}} = \frac{\left(\frac{L_n}{D}\right)_{\text{mín}} x_{1,n} - z_{1,D}}{\left(\frac{L_n}{D}\right)_{\text{mín}} x_{2,n} - z_{2,D}} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \left(\frac{L_n}{D}\right)_{\text{mín}} = \frac{1}{\alpha_{12} - 1}\left[\frac{z_{1,D}}{x_{1,n}} - \alpha_{12}\frac{z_{2,D}}{x_{2,n}}\right] \qquad [8.71]$$

y puesto que se cumple que $\alpha_{12} = \alpha = \text{cte}$, se podrá escribir:

$$\left(\frac{L}{D}\right)_{\text{mín}} = \frac{1}{\alpha - 1}\left[\frac{z_D}{x_a} - \alpha\frac{1 - z_D}{1 - x_a}\right] \qquad [8.72]$$

Expresión final que nos permite calcular $L/D|_{\text{min}}$ en función de: α, z_D y x_a.

8.4.1.3. Método gráfico riguroso

Recordando las expresiones para las razones de reflujo externa e interna, tenemos:

Razón de reflujo externa:

$$\frac{L_D}{D} = \frac{M_D - H_{M+N}}{H_{M+N} - h_D} \qquad [8.73]$$

Razón de reflujo interna:

$$\frac{L_D}{V_{M+N}} = \frac{M_D - H_{M+N}}{M_D - h_D} \qquad [8.74]$$

Se tiene que a partir del hecho de que para que no se pueda seguir el procedimiento para la determinación del número de unidades de transferencia, debe producirse una coincidencia entre una línea de operación y una línea de equilibrio, tanto en el sector de enriquecimiento como en el correspondiente de agotamiento.

En la Figura 8.17 se esquematiza de forma gráfica el *modus operandi* a seguir para conseguir determinar el valor de $M_{D\,\text{mín}}$. Tal como aparece en la figura se prolongan los segmentos representativos de las condiciones de equilibrio hasta cortar a la recta $x = z_D$, para todos los que quedan a la derecha de la alimentación, es decir $x = z_A$ (sector de enriquecimiento).

De forma análoga se opera en el sector de agotamiento, es decir a la izquierda de $x = z_A$, prolongando los segmentos representativos de las condiciones de equilibrio hasta cortar a la recta $x = x_R$ obteniéndose un $M_{R\,\text{mín}}$. Uniendo $M_{R\,\text{mín}}$ con el punto representativo de la alimentación, es decir: $(\mathcal{H}_A, z_A)$, y prolongando hasta cortar con $x = z_D$, si la intersección tiene menor ordenada

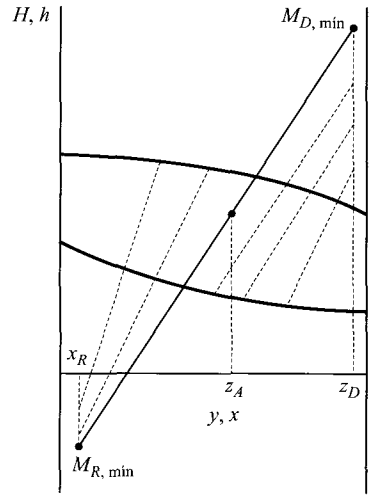


Figura 8.17. Representación gráfica en diagrama entalpía-composición conducente a la determinación de la entalpía específica mínima del polo de enriquecimiento, $M_{D\,mín}$, así como también de la razón de reflujo mínima.

que el $M_{D\,mín}$ encontrado, se tiene el valor de entalpía específica como la correspondiente a $M_{D\,mín}$. En el caso en que el corte de la recta que pasa por $M_{R\,mín}$ y $(\mathcal{H}_A, z_A)$ tuviera una cota superior a la anterior, este último valor más alto de la entalpía específica se tomaría como valor de $M_{D\,mín}$.

En efecto, debe cumplirse siempre que las pendientes de las líneas de operación deben ser mayores que las correspondientes a las de las líneas de equilibrio y para ello el valor de la entalpía específica correspondiente al polo de enriquecimiento real debe ser siempre superior al de la correspondiente a $M_{D\,mín}$.

8.4.2. Razón de reflujo infinita

8.4.2.1. Método gráfico simplificado

Recordando la ecuación de la recta operativa de enriquecimiento:

$$y_n = \frac{L_{n+1}}{L_{n+1} + D} x_{n+1} + \frac{D}{L_{n+1} + D} z_D \qquad [8.5]$$

y la correspondiente ecuación de la recta operativa de agotamiento:

$$y_m = \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R} x_{m+1} + \frac{R}{L_{m+1} - R} x_R \qquad [8.6]$$

En el caso que operemos con una columna a reflujo total de manera que se verifique:

$$\begin{cases} D = 0 \\ R = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \dfrac{L_D}{D} = \infty \\ \dfrac{L_D}{V} = 1 \end{cases}$$

Es decir, las pendientes de las rectas operativas se igualan a la unidad y se hacen coincidentes con la diagonal en el diagrama de composiciones y frente a x. En la construcción para la determinación del número de unidades de transferencia, es evidente que éste se hace mínimo.

8.4.2.2. Método analítico

Aplicable siempre que se verifique que la mezcla binaria tiene un comportamiento de mezcla ideal y consideremos una volatilidad media para toda la columna.

Recordando las ecuaciones de caudales netos totales y de componentes en el sector de enriquecimiento, con la restricción de que no se obtiene destilado:

$$\left.\begin{aligned} \bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = D \quad [8.55] \\ \bar{V}_a\bar{y}_a - L_{a+1}x_{a+1} = \cdots = V_n y_n - L_{n+1}x_{n+1} = \cdots = Dz_D \quad [8.56] \\ D = 0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left.\begin{aligned} V_n = L_{n+1} \\ V_n y_n = L_{n+1}x_{n+1} \end{aligned}\right\} y_n = x_{n+1} \qquad [8.75]$$

Operando análogamente en el sector de agotamiento con la restricción de que no se obtiene residuo:

$$\left.\begin{aligned} \bar{L}_{a+1} - V_a = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = R \quad [8.61] \\ \bar{L}_{a+1}\bar{x}_{a+1} - V_a y_a = \cdots = L_{m+1}x_{m+1} - V_m y_m = \cdots = Rx_R \quad [8.62] \\ R = 0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left.\begin{aligned} L_{m+1} = V_m \\ L_{m+1}x_{m+1} = V_m y_m \end{aligned}\right\} y_m = x_{m+1} \qquad [8.76]$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones de las volatilidades relativas en cada uno de las unidades de transferencia y reorganizando tendremos:

Caldera:

$$\alpha_R = \frac{\dfrac{(y_1)_R}{(y_2)_R}}{\dfrac{(x_1)_R}{(x_2)_R}} = \frac{\dfrac{(x_1)_1}{(x_2)_1}}{\dfrac{(x_1)_R}{(x_2)_R}} \quad \therefore \quad \frac{(x_1)_1}{(x_2)_1} = \frac{(y_1)_R}{(y_2)_R} = \alpha_R \frac{(x_1)_R}{(x_2)_R} \qquad [8.77]$$

unidad de transferencia inferior:

$$\frac{(x_1)_2}{(x_2)_2} = \frac{(y_1)_1}{(y_2)_1} = \alpha_1 \frac{(x_1)_1}{(x_2)_1} \qquad [8.78]$$

De [8.77] y [8.78] se tiene por consiguiente:

$$\frac{(x_1)_2}{(x_2)_2} = \alpha_1 \frac{(x_1)_1}{(x_2)_1} = \alpha_1 \cdot \alpha_R \frac{(x_1)_R}{(x_2)_R} \quad \therefore \quad \frac{(x_1)_2}{(x_2)_2} = \alpha_1 \cdot \alpha_R \frac{(x_1)_R}{(x_2)_R} \qquad [8.79]$$

Repitiendo para las sucesivas unidades de transferencia se llegaría de forma análoga a la expresión siguiente:

$$\frac{(z_1)_D}{(z_2)_D} = \frac{(x_1)_D}{(x_2)_D} = \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \cdots \cdot \alpha_M \cdot \cdots \cdot \alpha_{M+N} \cdot \alpha_R \frac{(x_1)_R}{(x_2)_R} \qquad [8.80]$$

Tomando un valor medio de volatilidad relativa, α_m, quedaría:

$$\frac{(x_1)_D}{(x_2)_D} = \alpha_m^{M+N+1} \frac{(x_1)_R}{(x_2)_R} \qquad [8.81]$$

$$\therefore \quad \frac{(x_1)_D}{(x_2)_D} \cdot \frac{(x_2)_R}{(x_1)_R} = \alpha_m^{M+N+1} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \log\left[\frac{(x_1)_D}{(x_2)_D} \cdot \frac{(x_2)_R}{(x_1)_R}\right] = (M + N + 1)\log \alpha_m \quad \therefore$$

$$\therefore \quad (M + N)_{\text{mín}} = \frac{\log\left[\dfrac{(x_1)_D}{(x_2)_D}\dfrac{(x_2)_R}{(x_1)_R}\right]}{\log \alpha_m} - 1 \qquad [8.82]$$

Expresión que nos permite el cálculo del número de unidades de transferencia mínimo en función de las composiciones del destilado, residuo y la volatilidad relativa media para toda la columna.

8.4.2.3. Método gráfico riguroso

Recordamos las expresiones para las razones de reflujo externas tanto en el sector de enriquecimiento como de agotamiento, con las correspondientes restricciones de anular las corrientes de destilado y residuo tenemos:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{L_{n+1}}{D} = \dfrac{M_D - H_n}{H_n - h_{n+1}} \quad [8.70] \\ D = 0 \end{array}\right\} \Rightarrow \quad M_D = +\infty$$

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{L_{m+1}}{R} = \dfrac{H_m - M_R}{H_m - h_{m+1}} \quad [8.72] \\ R = 0 \end{array}\right\} \Rightarrow \quad M_R = -\infty$$

Es decir, la condición de reflujo total nos llevaría a valores para las entalpías específicas correspondientes a los polos de enriquecimiento y agotamiento, infinitos.

En una representación gráfica entalpías específicas-composiciones, la representación de los polos en el infinito nos llevará a la doble condición de que las rectas de operación serían paralelas, de forma que el cálculo del número de unidades de transferencia se realizaría teniéndolo en cuenta, como puede observarse en la Figura 8.18. La coincidencia entre las composiciones de las fases líquida y gaseosa, nos llevaría en el diagrama de composiciones y frente a x, a rectas de operación coincidentes con la diagonal, como en el caso simplificado.

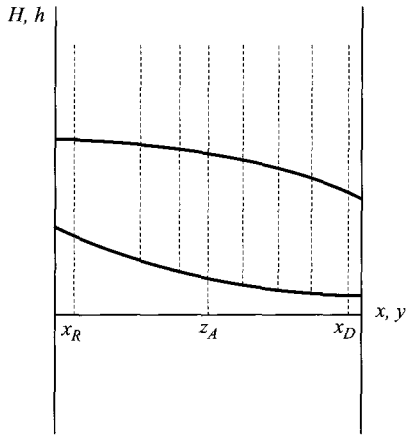


Figura 8.18. Representación gráfica en diagrama entalpías específicas-composiciones, conducente a la determinación del número mínimo unidades de transferencia.

8.4.3. Razón de reflujo óptima

Se ha visto cómo la razón de reflujo para la operación en una columna de rectificación tiene que estar incluida entre los extremos correspondientes a:

— Razón de reflujo mínima: Número de unidades de transferencia infinito.
— Razón de reflujo infinita: Número de unidades de transferencia mínimo.

La razón de reflujo real a la que operar se deberá fundamentar en un análisis de costes totales: suma de costes fijos y de operación para cada razón de reflujo.

En la Figura 8.19 se representan:

a) Número de unidades de transferencia frente a razón de reflujo.
b) Coste anual frente a razón de reflujo:
— La curva correspondiente a los costes fijos en un principio decrece pasando por un mínimo y volviendo a crecer a medida que se aumente la razón de reflujo.

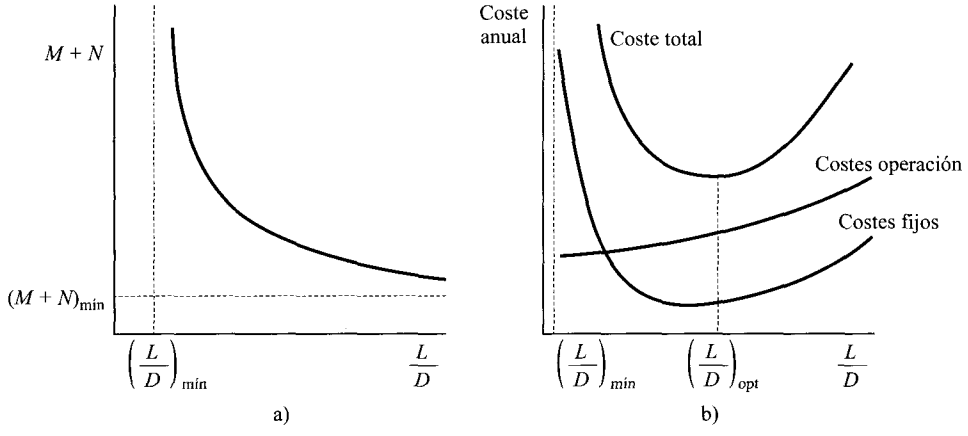


Figura 8.19. Representación gráfica: a) número total de unidades de transferencia frente a razón de reflujo; b) coste anual: fijo, de operación y total frente a la razón de reflujo L/D; para la determinación de la razón de reflujo $(L/D)_{opt}$ para la operación real de una columna de rectificación.

— La curva de costes unitarios de operación es evidentemente creciente cuando la razón de reflujo crece.
— La curva de costes totales suma de las dos anteriores pasa por un valor mínimo, poco acusado, para una razón de reflujo $(L/D)_{opt}$, que será la óptima. El hecho de que el mínimo tenga esa característica, va a permitir operar en un intervalo en torno al $(L/D)_{opt}$ sin que apenas se cause variación en el coste anual total.

EJEMPLO 8.2.

En una columna de rectificación se desea separar a 10 atm. de presión, una disolución acuosa con 26% en peso de amoniaco a 90 °C de temperatura. Se desea obtener un destilado con el 99% en peso de amoniaco y un residuo con un contenido en amoniaco de 2% en peso. La razón de reflujo externa es la unidad, siendo el condensador total. Si se emplea vapor de agua saturado como agente de calefacción directo, determinar:

1. El número de unidades de transferencia requeridos para esta separación utilizando el método de cálculo riguroso, supuesto que controle la fase gaseosa, tanto en el sector de enriquecimiento como en el de agotamiento.
2. La altura de la columna, así como la posición del alimento, si la altura de la unidad de transferencia tanto en el sector de enriquecimiento como en el de agotamiento tiene el valor de 1 m.
3. Repítanse los apartados 1 y 2 para los dos casos siguientes:
   — Supuesto que controle la fase líquida.
   — Supuesto que controlen por igual ambas fases; tanto en el sector de enriquecimiento como en el de agotamiento.

Datos:

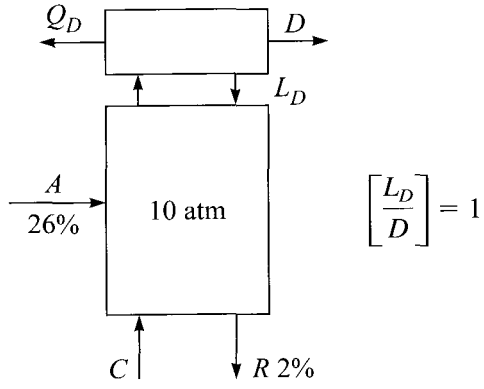
— Entalpía del alimento a 90 °C: 78 Kcal/kg.
— Entalpía del vapor de alimentación: 665 Kcal/kg.

Datos de equilibrio y entálpicos para el sistema amoniaco-agua:

$x\{\text{Fracción másica}\}$	$y\{\text{Fracción másica}\}$	k {Kcal/kg}	h {Kcal/kg}
0	0	185	665
0,025	0,16	—	—
0,05	0,30	—	—
0,075	0,45	—	—
0,1	0,53	145	644
0,2	0,795	110	633
0,2	0,915	85	605
0,4	0,965	63	587
0,5	—	50	565
0,6	—	47	540
0,7	—	55	515
0,8	—	70	490
0,9	—	90	462
1,0	1,0	110	380

A efectos de cálculo, supóngase que se cumple que las fracciones másicas coinciden con las razones másicas, es decir: $x \approx X$, $y \approx Y$.

Solución:



Con los datos de equilibrio se hace su representación gráfica en el diagrama y frente a x (Figura 1):

$$[y] = \text{Fracción másica} \cong Y = \text{Razón másica}$$

$$[x] = \text{Fracción másica} \cong X = \text{Razón másica}$$

Con los datos entálpicos y de equilibrio se construye la Figura 2:

— Línea del vapor: H frente a y.
— Línea del líquido: h frente a x.

Cálculo del polo de enriquecimiento M_D:

Un balance en el condensador total:

$$DM_D = (L_D + D)H_D - L_D h_D + D\mathcal{H}_D + Q_D \quad \therefore \quad M_D = \left(\frac{L_D}{D} + 1\right)H_D - \frac{L_D}{D}\,h_D \qquad (1)$$

De la gráfica:

$$h_D = 108 \text{ Kcal/kg} \quad ; \quad H_D = 385 \text{ Kcal/kg} \quad ; \quad h_R = 108 \text{ Kcal/kg}$$

Sustituyendo valores en la Ecuación (1):

$$M_D = (1 + 1)(385) - (1)(108) = 662 \text{ Kcal/kg}$$

— Posición del polo de enriquecimiento: $M_D\{x_D = 0{,}99,\ M_D = 662 \text{ Kcal/kg}\}$
— Posición del punto de alimentación: $A\{x_A = 0{,}26,\ h_A = 78 \text{ Kcal/kg}\}$
— Posición del punto representativo del vapor: $C\{x = 0,\ H_C = 665 \text{ Kcal/kg}\}$
— Posición del punto representativo del residuo: $R\{x_R = 0{,}02,\ h_R = 108 \text{ Kcal/kg}\}$

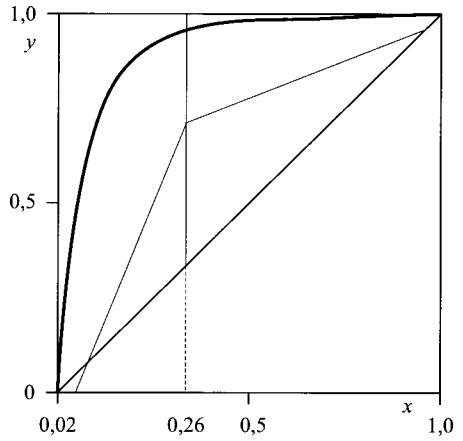


Figura 1. Representación gráfica: *y-x*.

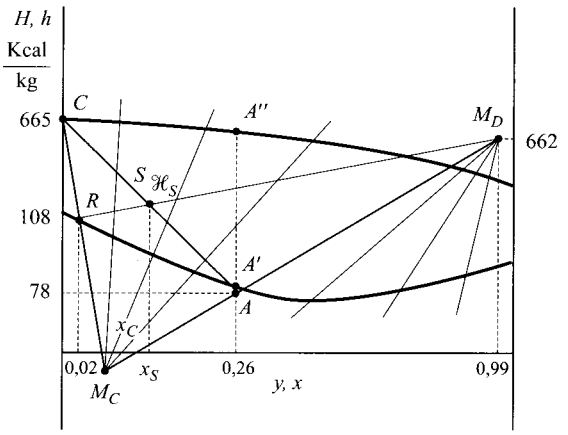


Figura 2. Representación gráfica (*H-y*) y (*h-x*) con M_D, M_C, $\mathcal{H}_S$, *C*, *A* y *R*.

Determinación de la posición del polo de agotamiento M_C:

La intersección de las rectas $\overline{M_DA}$ y $\overline{CR}$, determina el punto M_C correspondiente al polo de agotamiento.

$$M_C\{x_{M_C} = 0{,}035;\quad M_C = -105 \text{ Kcal/kg}\}$$

Determinación del punto singular *S*:

La intersección de las rectas $\overline{CA}$ y $\overline{M_DR}$.

$$S\{x_S = 0{,}18;\quad \mathcal{H}_S = 255 \text{ Kcal/kg}\}$$

1. Procedimiento a seguir para calcular el número de unidades de transferencia utilizando el método de cálculo riguroso:

En el diagrama *y* frente a *x* se representa:

— Línea de equilibrio.
— Línea diagonal.

— Los puntos $x_R = 0{,}02$, $x_A = 0{,}26$, $x_D = 0{,}99$.
— Recta q_H (tal como se indica más adelante).
— Líneas de operación (con el apoyo del diagrama H-y, h-x, tal como se indica después.)
Por ser una rectificación con vapor directo, la línea operativa de agotamiento terminará en el eje de abscisas: $\{x_R = 0{,}02,\ y = 0\}$.
— Líneas de unión:
Se trazan todas paralelas tanto en el sector de enriquecimiento como en el de agotamiento, tal como se indica más adelante.

Recta q_H:

$$q_H = \frac{\text{Calor necesario para evaporar 1 mol de alimento}}{\text{Calor latente evaporación}} = \frac{\overline{AA''}}{\overline{A'A''}} = \frac{5{,}4 \text{ cm}}{5{,}2 \text{ cm}} = 1{,}04$$

$$\text{Pendiente recta } q_H = \frac{q_H}{q_H - 1} = \frac{1{,}04}{1{,}04 - 1} = \frac{1{,}04}{0{,}04} = 26$$

$$\text{Ordenada en el origen: } -\frac{z_A}{q_H - 1} = -\frac{0{,}26}{1{,}04 - 1} = -\frac{0{,}26}{0{,}04} = -6{,}5$$

$$\text{Ecuación recta } q_H\text{: } y = 26x - 6{,}5$$

$$\text{Para } x = 0{,}26 \rightarrow y = (26)(0{,}26) - 6{,}5 = 0{,}26$$

$$\text{Para } y = 0 \rightarrow 0 = 26x - 6{,}5 \quad \therefore \quad 26x = 6{,}5 \quad \therefore \quad x = \frac{6{,}5}{26} = 0{,}25$$

Es decir, una recta prácticamente vertical.

Líneas de operación

De enriquecimiento

Con centro en M_D, trazamos un haz de rectas que cortará a las líneas de líquido y vapor en puntos que nos dan los respectivos valores (y, x) de la misma. En la Tabla 1 se recogen dichos valores.

TABLA 1. Línea operativa de enriquecimiento

y	0,99	0,965	0,94	0,92	0,90	0,85	0,815	0,80
x	0,99	0,940	0,86	0,80	0,70	0,51	0,375	0,315

que se representa en diagrama y-x.

De agotamiento

Con centro en *MC* se opera de forma análoga al caso anterior. En la Tabla 2 se recogen los valores obtenidos.

TABLA 2. Línea operativa de agotamiento

y	0,675	0,64	0,565	0,49	0,435	0,375	0,3	0,2	0,11	0
x	0,24	0,225	0,205	0,18	0,16	0,145	0,125	0,0875	0,06	0,02

Que se representa en diagrama y-x.

Altura de la columna

Puede expresarse mediante las Ecuaciones [8.35] a [8.42].

CASO I: Controla la fase gaseosa tanto en el sector de enriquecimiento como en el de agotamiento.

Sector de enriquecimiento:

Se trazan rectas de unión verticales como se observa en la Figura 3:

$$\text{Para cada } y, \text{ de operación} \xrightarrow{\text{línea de unión vertical}} y_0 = y_e$$

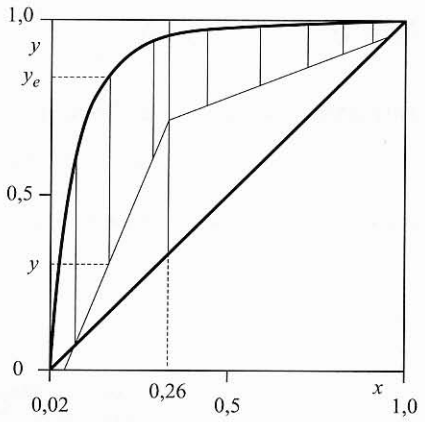


Figura 3. Representación gráfica y-x para el caso de que controle la fase gaseosa.

Los datos se recogen en la Tabla 3:

TABLA 3

y	0,775	0,79	0,81	0,82	0,83	0,875	0,9	0,95	0,99
$y_0 = y_e$	0,935	0,96	0,98	0,985	0,99	0,99	0,99	0,995	0,995
$\frac{1}{(y_e - y)}$	6,25	5,9	5,88	6,1	6,3	8,7	11,1	22,3	200

Sector de agotamiento:
De forma análoga se obtienen los datos recogidos en la Tabla 4:

TABLA 4

y	0,775	0,7	0,565	0,4	0,25	0,105	0,0
$y_0 = y_e$	0,935	0,88	0,8	0,68	0,54	0,315	0,115
$\frac{1}{(y_e - y)}$	6,25	5,6	5,6	3,57	3,45	5,06	8,7

Determinación del número de unidades de transferencia:
Sector de enriquecimiento:

$$h_n = H_{GT_n} \cdot N_{GT_n} \quad ; \quad N_{GT_n} = \int_{y_a}^{y_D} \frac{dy}{y_e - y} = \int_{0,775}^{0,99} \frac{dy}{y_e - y}$$

Se representa gráficamente: $\frac{1}{y_e - y}$ frente a y, resultando:

$$N_{GT_n} = 6,41$$

Sector de agotamiento:

$$h_m = H_{GT_m} \cdot N_{GT_m} \quad ; \quad N_{GT_m} = \int_{y_R}^{y_a} \frac{dy}{y_e - y} = \int_{0,115}^{0,775} \frac{dy}{y_e - y}$$

Se representa gráficamente de forma análoga, resultando:

$$N_{GT_n} = 4,31$$

La representación gráfica correspondiente se da en la Figura 4.

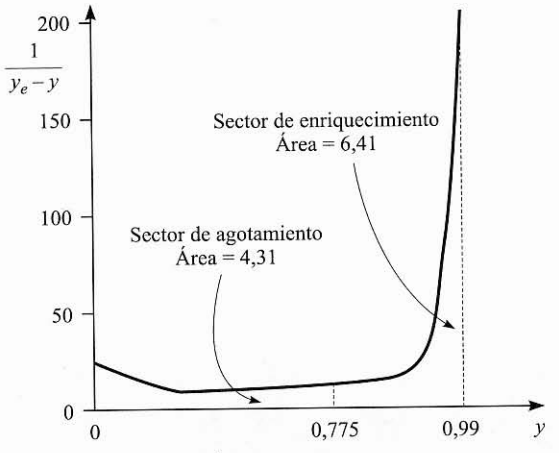


Figura 4. Representación gráfica $\frac{1}{y_e - y}$ frente a y para la determinación del número de unidades de transferencia.

Determinación de la altura de la columna:

Sector de enriquecimiento: $H_{GT_n} = 1$ m

$$h_n = H_{GT_n} \cdot N_{GT_n} = (1)(6{,}41) = 6{,}41 \text{ m}$$

Sector de agotamiento: $H_{GT_m} = 1$ m

$$h_m = H_{GT_m} \cdot N_{GT_m} = (1)(4{,}31) = 4{,}31 \text{ m}$$

$$h = h_n + h_m = 6{,}41 + 4{,}31 = 10{,}72 \text{ m}$$

El alimento se introducirá a 4,31 m desde la base del relleno.

CASO II: Controla la fase líquida, tanto en el sector de enriquecimiento, como en el de agotamiento.

Sector de enriquecimiento:

Se trazan rectas de unión horizontales, como se indica en la Figura 5:

$$\text{Para cada } x, \text{ de operación} \xrightarrow{\text{línea de unión horizontal}} x_0 = x_e$$

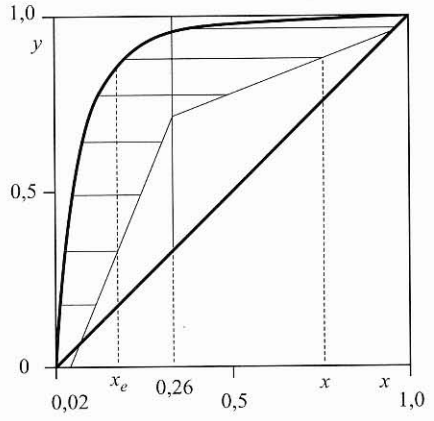


Figura 5. Representación gráfica *y-x* para el caso de que controle la fase líquida.

Los datos se recogen en la Tabla 5:

TABLA 5

y	0,28	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	0,99
$x_0 = x_e$	0,195	0,215	0,24	0,26	0,27	0,295	0,325	0,65
$\frac{1}{(x - x_e)}$	11,8	5,4	2,8	2,3	1,9	1,7	1,6	2,9

Sector de agotamiento:
De forma análoga se obtienen los datos recogidos en la Tabla 6:

TABLA 6

y	0,28	0,25	0,2	0,15	0,115	0,1	0,06	0,02
$x_0 = x_e$	0,195	0,165	0,105	0,065	0,05	0,035	0,02	0,0
$\frac{1}{(x - x_e)}$	11,8	11,76	10,5	11,76	15,4	15,4	25	50

Determinación del número de unidades de transferencia:
Sector de enriquecimiento:

$$h_n = H_{LT_n} \cdot N_{LT_n} \quad ; \quad N_{LT_n} = \int_{x_a}^{x_D} \frac{dx}{x - x_e} = \int_{0,28}^{0,99} \frac{dx}{x - x_e}$$

Se representa gráficamente: $\frac{1}{x - x_e}$ frente a x, resultando:

$$N_{LT_n} = 2,773$$

Sector de agotamiento:

$$h_m = H_{LT_m} \cdot N_{LT_m} \quad ; \quad N_{LT_m} = \int_{x_R}^{x_a} \frac{dx}{x - x_e} = \int_{0,02}^{0,28} \frac{dx}{x - x_e}$$

Se representa gráficamente de forma análoga, resultando:

$$N_{LT_n} = 4,291$$

La representación gráfica correspondiente se da en la Figura 6.
Determinación de la altura de la columna:
Sector de enriquecimiento: $H_{LT_n} = 1$ m

$$h_n = H_{LT_n} \cdot N_{LT_n} = (1)(2,773) = 2,773 \text{ m}$$

Sector de agotamiento: $H_{LT_m} = 1$ m

$$h_m = H_{LT_m} \cdot N_{LT_m} = (1)(4,291) = 4,291 \text{ m}$$

$$h = h_n + h_m = 2,773 + 4,291 = 7,064 \text{ m}$$

El alimento se introducirá a 4,291 m desde la base de la columna.

CASO III: Controla tanto la fase gaseosa como la fase líquida, tanto en el sector de enriquecimiento, como en el de agotamiento.
Línea de unión:

$$\frac{y - y_0}{x - x_0} = -\frac{k_L \cdot a \cdot c_t}{k_G \cdot a \cdot P} = -1$$

Es decir, la pendiente de la línea de unión está inclinada 45° contados desde los 90°, o lo que es lo mismo, 135°.

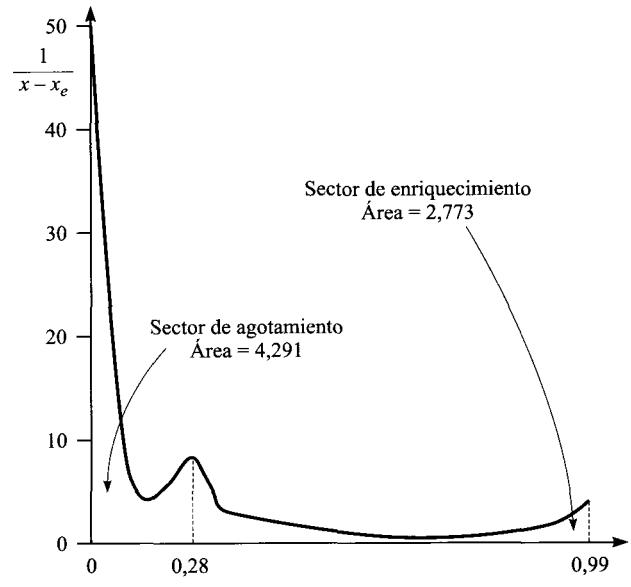


Figura 6. Representación gráfica $\frac{1}{x - x_e}$ frente a x para la determinación del número de unidades de transferencia.

a) Operando con la fase gaseosa y el coeficiente individual k_G:
Sector de enriquecimiento:

$$\text{Para cada } y, \text{ de operación} \xrightarrow{\text{línea de unión } (135^\circ)} y = y_0$$

La construcción se representa en la Figura 7.

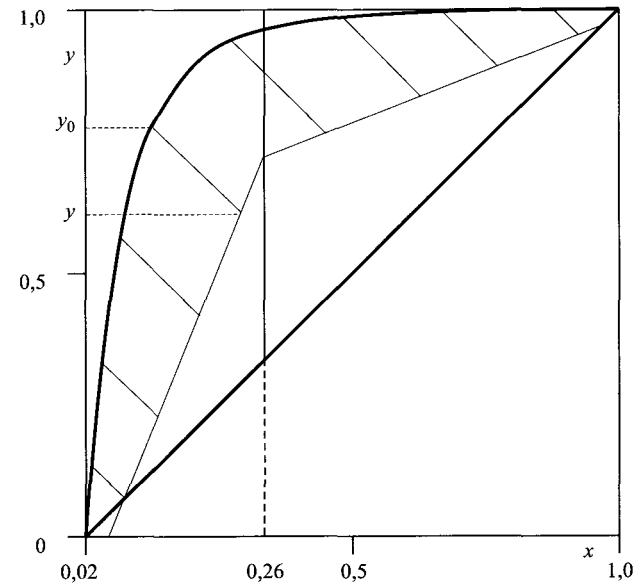


Figura 7. Representación gráfica y-x para el caso de que las fases líquida y gaseosa controlen por igual, referida a la fase gaseosa.

Los datos se recogen en la Tabla 7:

TABLA 7

y	0,785	0,805	0,825	0,85	0,875	0,9	0,97	0,99
y_0	0,845	0,895	0,935	0,965	0,985	0,99	0,995	0,9975
$\frac{1}{(y_0 - y)}$	16,7	11,1	9,1	8,7	9,1	11,1	40	133

Sector de agotamiento:
De forma análoga se obtienen los datos recogidos en la Tabla 8:

TABLA 8

y	0,785	0,76	0,715	0,65	0,55	0,45	0,395	0,305	0,24	0,11	0,035	0,0
y_0	0,845	0,815	0,77	0,715	0,62	0,52	0,47	0,37	0,28	0,145	0,07	0,02
$\frac{1}{(y_0 - y)}$	16,7	18,2	18,2	15,4	14,3	14,3	13,4	15,4	25	28,6	28,6	5

Determinación del número de unidades de transferencia:
Sector de enriquecimiento:

$$h_n = H_{G_n} \cdot N_{G_n} \quad ; \quad N_{G_n} = \int_{y_a}^{y_D} \frac{dy}{y_0 - y} = \int_{0,785}^{0,99} \frac{dy}{y_0 - y}$$

Se representa gráficamente: $\frac{1}{y_0 - y}$ frente a y, resultando:

$$N_{G_n} = 4,6$$

Sector de agotamiento:

$$h_m = H_{G_m} \cdot N_{G_m} \quad ; \quad N_{G_m} = \int_{y_R}^{y_a} \frac{dy}{y_0 - y} = \int_{0}^{0,785} \frac{dy}{y_0 - y}$$

Se representa gráficamente de forma análoga, resultando:

$$N_{G_n} = 13,91$$

La representación gráfica correspondiente se da en la Figura 8.
Altura de la columna:
Sector de enriquecimiento: $H_{G_n} = 1$ m

$$h_n = H_{G_n} \cdot N_{G_n} = (1)(4,6) = 4,6 \text{ m}$$

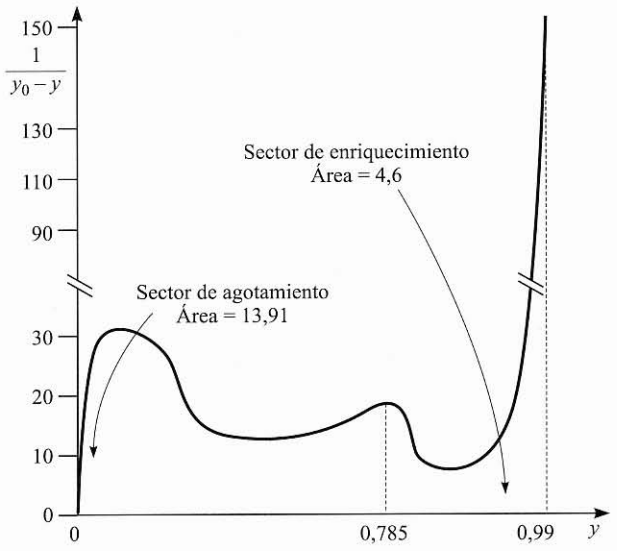


Figura 8. Representación gráfica $\frac{1}{y_0 - y}$ frente a y para la determinación del número de unidades de transferencia.

Sector de agotamiento: $H_{G_m} = 1$ m

$$h_m = H_{G_m} \cdot N_{G_m} = (1)(13{,}91) = 13{,}91 \text{ m}$$

$$h = h_n + h_m = 4{,}6 + 13{,}91 = 18{,}51 \text{ m}$$

El alimento se introducirá a 13,91 m desde la base de la columna.

b) Operando con la fase líquida y el coeficiente individual k_L:
Sector de enriquecimiento:

$$\text{Para cada } x, \text{ de operación} \xrightarrow{\text{línea de unión } (135^\circ)} x = x_0$$

La construcción se representa en la Figura 9.
Los datos se recogen en la Tabla 9:

TABLA 9

x	0,275	0,345	0,4	05	0,6	0,7	0,8	0,85	0,9	0,95	0,99
x_0	0,225	0,255	0,285	0,365	0,48	0,66	0,72	0,79	0,86	0,925	0,98
$\frac{1}{(x - x_0)}$	20	11,1	8,7	7,4	8,4	11,1	12,5	16,7	25	40	100

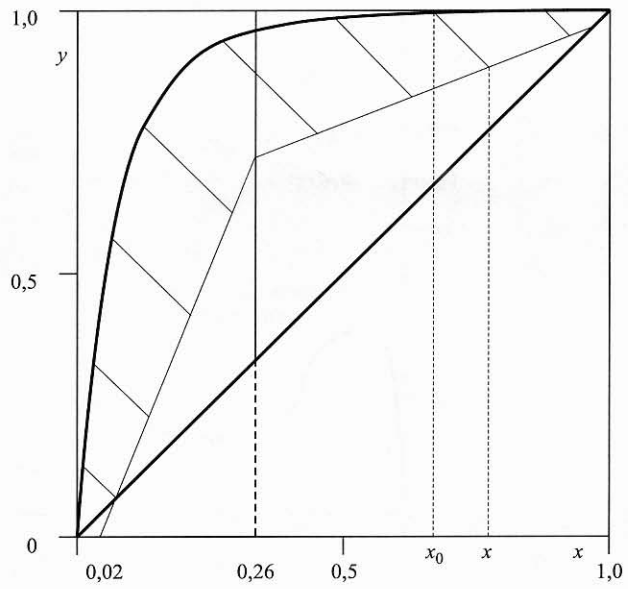


Figura 9. Representación gráfica *y-x* para el caso de que controlen por igual las fases líquida y gaseosa, referida a la fase líquida.

Sector de agotamiento:
Se opera análogamente. Los datos se recogen en la Tabla 10.

TABLA 10

x	0,275	0,27	0,25	0,23	0,2	0,17	0,15	0,125	0,1	0,08	0,06	0,035	0,02
x_0	0,225	0,21	0,185	0,165	0,13	0,1	0,08	0,06	0,05	0,035	0,025	0,015	0,005
$\frac{1}{(x - x_0)}$	20	16,7	15,4	15,4	14,3	14,3	14,3	15,4	20	22,3	28,6	50	66

Determinación del número de unidades de transferencia:
Sector de enriquecimiento:

$$h_n = H_{L_n} \cdot N_{L_n} \quad ; \quad N_{L_n} = \int_{x_a}^{x_D} \frac{dx}{x - x_0} = \int_{0,275}^{0,99} \frac{dx}{x - x_0}$$

Se representa gráficamente: $\frac{1}{x - x_0}$ frente a x, resultando:

$$N_{L_n} = 10,16$$

Sector de agotamiento:

$$h_m = H_{L_m} \cdot N_{L_m} \quad ; \quad N_{L_m} = \int_{x_R}^{x_a} \frac{dx}{x - x_0} = \int_{0,02}^{0,275} \frac{dx}{x - x_0}$$

Se representa gráficamente de forma análoga, resultando:

$$N_{L_n} = 6{,}175$$

La representación gráfica correspondiente se da en la Figura 10.
Altura de la columna:
Sector de enriquecimiento: $H_{L_n} = 1$ m

$$h_n = H_{L_n} \cdot N_{L_n} = (1)(10{,}16) = 10{,}16 \text{ m}$$

Sector de agotamiento: $H_{L_m} = 1$ m

$$h_m = H_{L_m} \cdot N_{L_m} = (1)(6{,}175) = 6{,}175 \text{ m}$$

$$h = h_n + h_m = 10{,}16 + 6{,}175 = 16{,}335 \text{ m}$$

El alimento se introducirá a 6,175 m desde la base de la columna.

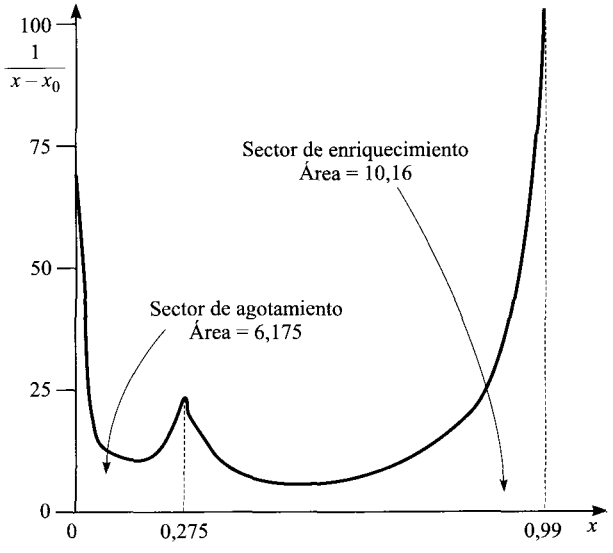


Figura 10. Representación gráfica $\frac{1}{x - x_0}$ frente a x para la determinación del número de unidades de transferencia.

9 Extracción líquido-líquido de mezclas binarias

9.1. Extracción simple

9.2. Caso de insolubilidad total del componente *B*, inerte y el componente *S*, disolvente
- 9.2.1. Balance de materia del componente *C*

9.3. Caso en el que solo se transfiere el componente de la fase refinado a la fase extracto
- 9.3.1. Balance de materia
- 9.3.2. Ecuaciones de diseño
- 9.3.3. Método de Wiegand
- 9.3.3. Método de Colburn

9.4. Otros métodos de cálculo gráfico
- 9.4.1. Utilizando un diagrama triangular rectangular y un diagrama de distribución normal
- 9.4.2. Utilizando un diagrama de disolvente sobre base libre de disolvente y otro de distribución sobre base libre de disolvente

9.5. Extracción con reflujo

9.6. Métodos de cálculo gráfico
- 9.6.1. Utilizando un diagrama triangular rectangular y un diagrama de distribución normal
- 9.6.2. Utilizando un diagrama de disolvente, y otro de distribución sobre base libre de disolvente

9.7. Ejemplos

9.1. Extracción simple

La extracción líquido-líquido es la operación de separación de uno o varios componentes de una mezcla líquida mediante un disolvente inmiscible con ella y de distinta naturaleza.

En la Figura 9.1 se representa de forma esquemática una columna de extracción líquido-líquido, donde para mayor sencillez se va a considerar que las mezclas sean «binarias», es decir, tendremos un componente transferible, C, que pasará de la corriente refinado L, a la corriente extracto V.

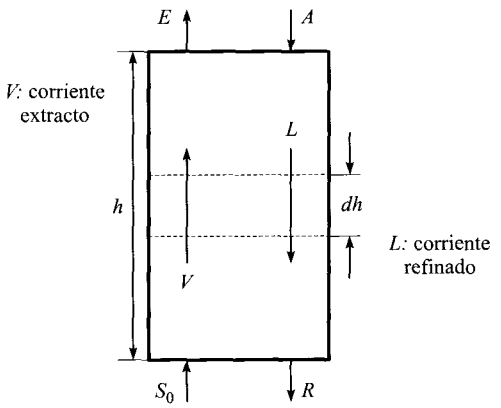


Figura 9.1. Representación esquemática de una columna de extracción líquido-líquido.

La corriente refinado tendrá al menos el componente C y su portador B. La corriente extracto por recibir el componente transferible C, desde la corriente refinado tendrá también al menos el componente C y su portador S. Al componente B se le suele denominar, componente portador inerte y al S, componente portador disolvente.

La nomenclatura a utilizar será la siguiente:

A = Caudal de la corriente alimento.
L = Caudal genérico de la corriente refinado al atravesar la columna.
R = Caudal de la corriente saliente de refinado.
S_0 = Caudal de disolvente entrante.
V = Caudal genérico de la corriente extracto al atravesar la columna.
E = Caudal de la corriente saliente de extracto.
h = Altura de la columna.

Un balance de materia total en el elemento dh de altura de la columna nos lleva a la siguiente ecuación:

$$A - E = L - V = R - S_0 = \Delta \qquad [9.1]$$

9.2. Caso de insolubilidad total del componente *B*, inerte y el componente *S*, disolvente

Podrían utilizarse razones molares para expresar la concentración del componente C, así tendremos:

$$Y = \frac{y}{1-y} \qquad X = \frac{x}{1-x} \qquad [9.2]$$

donde:

Y = Razón molar de componente C en el extracto:

$$\frac{\text{Moles de componente } C \text{ en extracto}}{\text{Moles de componente } S \text{ en extracto}}$$

X = Ídem en el refinado:

$$\frac{\text{Moles de componente } C \text{ en refinado}}{\text{Moles de componente } B \text{ en refinado}}$$

y = Fracción molar del componente C en el extracto.

x = Ídem en el refinado.

9.2.1. Balance de materia del componente *C*

Podría expresarse por la siguiente ecuación:

$$B \cdot X_A - S \cdot Y_E = B \cdot X - S \cdot Y = B \cdot X_R - S \cdot Y_{S_0} \quad \therefore \quad \frac{B}{S} = \frac{Y - Y_{S_0}}{X - X_R} = \frac{Y_E - Y_{S_0}}{X_A - X_R} \qquad [9.3]$$

donde:

B = Caudal molar de componente portador inerte.

X_A = Razón molar de componente C en el alimento.

S = Caudal molar del componente portador disolvente.

Y_E = Razón molar de componente C en el extracto.

X = Ídem de componente C en la corriente refinado.

Y = Ídem de componente C en la corriente extracto.

Al ser B/S, constante, la Ecuación [9.3] corresponde a la de una línea recta que pasa por los puntos (Y_E, X_A) y (Y_{S_0}, X_R).

En la Figura 9.2 se presenta en el diagrama Y frente a X la línea de equilibrio y la recta de operación, así como diferentes fuerzas impulsoras para la transferencia de materia: $(Y_e - Y)$, $(Y_0 - Y)$, $(X - X_0)$ y $(X - X_e)$ con el significado ya conocido.

El método de diseño sería análogo al desarrollado en absorción o destilación.

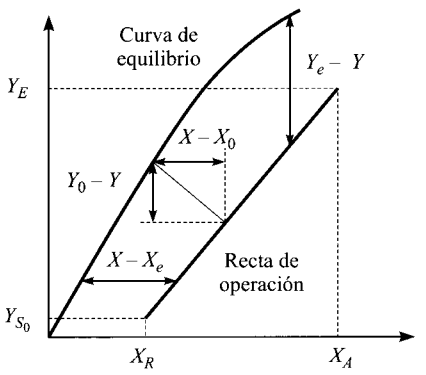


Figura 9.2. Representación en diagrama Y-X de la línea de equilibrio, la recta de operación y diferentes fuerzas impulsoras: $(Y_e - Y)$, $(Y_0 - Y)$, $(X - X_0)$ y $(X - X_e)$.

9.3. Caso en el que solo se transfiere el componente de la fase refinado a la fase extracto

9.3.1. Balance de materia

Considérese el balance de materia total en el elemento de columna de altura dh:

$$dV = dL \qquad [9.4]$$

Puesto que dV se debe a la variación sufrida por la transferencia del componente C, se puede escribir: [9.5] y [9.6].

$$dV = d(Vy) = V\,dy + y\,dV \quad \therefore \quad dV = \frac{V\,dy}{1-y} \qquad [9.5]$$

$$dL = d(Lx) = L\,dx + x\,dL \quad \therefore \quad dL = \frac{L\,dx}{1-x} \qquad [9.6]$$

y de [9.5] y [9.6]:

$$V\frac{dy}{1-y} = L\frac{dx}{1-x} \qquad [9.7]$$

9.3.2. Ecuaciones de diseño

Una vez definidos los coeficientes de transporte tanto individuales como globales del componente C en las fases extracto y refinado: k_E, k_R, K_E y K_R, o los correspondientes volumétricos k_Ea, k_Ra, K_Ea y K_Ra, las ecuaciones de transferencia son las siguientes:

$$N(aS\,dh) = k_Rac_{Lt}(x - x_0)S\,dh = k_Eac_{Vt}(y_0 - y)S\,dh = \\ = K_Rac_{Lt}(x - x_e)S\,dh = K_Eac_{Vt}(y_e - y)S\,dh \qquad [9.8]$$

donde:

N = Flujo del componente C a través de la superficie interfacial.

$$dA = a \cdot S \cdot dh$$

a = Superficie interfacial efectiva por unidad de volumen de lecho.

S = Sección transversal de la columna.

dh = Diferencial de altura de la columna de relleno.

c_{Lt} = Concentración molar total de la fase refinado en el elemento dh de columna.

c_{Vt} = Ídem de la fase extracto en el elemento dh de columna.

x = Fracción molar del componente transferible en la fase refinado.

x_0 = Ídem en la interfase.

y = Fracción molar del componente transferible en la fase extracto.

y_0 = Ídem en la interfase.

x_e = Fracción molar del componente transferible en la fase refinado en equilibrio con la correspondiente del mismo componente en la fase refinado.

y_e = Ídem en la fase extracto en equilibrio con la correspondiente del mismo componente en la fase extracto.

Igualando miembro a miembro las ecuaciones de balance de materia y las de transferencia se llegaría a las siguientes ecuaciones:

Para la fase extracto y coeficiente individual:

$$\frac{V\,dy}{1-y} = k_E a c_{Vt}(y_0 - y) S\,dh \quad \therefore \quad dh = \frac{1}{S}\,\frac{V\,dy}{k_E a c_{Vt}(1-y)(y_0 - y)} \qquad [9.9]$$

que integrada tomaría la forma siguiente:

$$h = \frac{1}{S}\int_{y_{S_0}}^{y_E} \frac{V\,dy}{k_E a c_{Vt}(1-y)(y_0 - y)} \qquad [9.10]$$

Análogamente, para la fase extracto y coeficiente global:

$$\frac{V\,dy}{1-y} = K_E a c_{Vt}(y_e - y) S\,dh \quad \therefore \quad dh = \frac{1}{S}\,\frac{V\,dy}{K_E a c_{Vt}(1-y)(y_e - y)} \qquad [9.11]$$

que integrada tomaría la forma siguiente:

$$h = \frac{1}{S}\int_{y_{S_0}}^{y_E} \frac{V\,dy}{K_E a c_{Vt}(1-y)(y_e - y)} \qquad [9.12]$$

Ídem para la fase refinado y coeficiente individual:

$$L\,\frac{dx}{1-x} = k_R a c_{Lt}(x - x_0) S\,dh \quad \therefore \quad dh = \frac{1}{S}\,\frac{L\,dx}{k_R a c_{Lt}(1-x)(x - x_0)} \qquad [9.13]$$

que integrada tomaría la forma siguiente:

$$h = \frac{1}{S}\int_{x_R}^{x_A} \frac{L\,dx}{k_R a c_{Lt}(1-x)(x - x_0)} \qquad [9.14]$$

Ídem para la fase refinado y coeficiente global:

$$L\,\frac{dx}{1-x} = K_R a c_{Lt}(x - x_e) S\,dh \quad \therefore \quad dh = \frac{1}{S}\,\frac{L\,dx}{K_R a c_{Lt}(1-x)(x - x_e)} \qquad [9.15]$$

que integrada tomaría la forma siguiente:

$$h = \frac{1}{S}\int_{x_R}^{x_A} \frac{L\,dx}{K_R a c_{Lt}(1-x)(x - x_e)} \qquad [9.16]$$

Las Ecuaciones [9.10] a [9.14] permiten calcular la altura de columna necesaria para verificar la separación, por los métodos ya utilizados en capítulos anteriores.

Definiendo coeficientes de transferencia de materia modificados mediante las expresiones siguientes:

$$k'_R = k_R \frac{(c_{Lt} - c)_{0,ml}}{c_{Lt}} = k_R(1 - x)_{0,ml} \quad ; \quad K'_R = K_R(1 - x)_{e,ml} \qquad [9.17]$$

$$k'_E = k_E(1 - y)_{0,ml} \quad ; \quad K'_E = K_E(1 - y)_{e,ml} \qquad [9.18]$$

donde:

k'_R = Coeficiente individual y local corregido, de transferencia de materia del lado de la fase refinado.

$(c_{Lt} - c)_{0,ml} = (c_{Lt} - c_0)_{ml}$ = Media logarítmica de $(c_{Lt} - c_0)$ y $(c_{Lt} - c)$.

c_0 = Concentración molar del componente transferible en la interfase del lado del refinado.

$(1 - x)_{0,ml} = (1 - x_0)_{ml}$ = Media logarítmica de $(1 - x_0)$ y $(1 - x)$.

K'_R = Coeficiente global y local corregido, de transferencia de materia con la fase refinado como un todo.

$(1 - x)_{e,ml} = (1 - x_e)_{ml}$ = Media logarítmica de $(1 - x_e)$ y $(1 - x)$.

k'_E = Coeficiente individual y local corregido, de transferencia de materia del lado de la fase extracto.

$(1 - y)_{0,ml} = (1 - y_0)_{ml}$ = Media logarítmica de $(1 - y_0)$ y $(1 - y)$.

K'_E = Coeficiente global y local corregido, de transferencia de materia del lado de la fase extracto.

$(1 - y)_{e,ml} = (1 - y_e)_{ml}$ = Media logarítmica de $(1\text{-}y_e)$ y $(1\text{-}y)$.

y sustituyendo en las respectivas ecuaciones anteriores [9.10], [9.12], [9.14] y [9.16] e integrando se llegaría a las siguientes ecuaciones:

$$h = \frac{L/S}{k'_R a c_{Lt}} \int_{x_R}^{x_A} \frac{(1 - x)_{0,ml}\, dx}{(1 - x)(x - x_0)} = H_R \cdot N_R \qquad [9.19]$$

$$h = \frac{L/S}{K'_R a c_{Lt}} \int_{x_R}^{x_A} \frac{(1 - x)_{e,ml}\, dx}{(1 - x)(x - x_e)} = H_{RT} \cdot N_{RT} \qquad [9.20]$$

$$h = \frac{V/S}{k'_E a c_{Vt}} \int_{y_{S_0}}^{y_E} \frac{(1 - y)_{0,ml}\, dy}{(1 - y)(y_e - y)} = H_E \cdot N_E \qquad [9.21]$$

$$h = \frac{V/S}{K'_E a c_{Vt}} \int_{y_{S_0}}^{y_E} \frac{(1 - y)_{e,ml}\, dy}{(1 - y)(y_e - y)} = H_{ET} \cdot N_{ET} \qquad [9.22]$$

donde:

H_R = Altura de la unidad de transferencia referida a la fase refinado.

H_{RT} = Ídem global referida a la fase refinado como un todo.

H_E = Ídem referida a la fase extracto.

H_{ET} = Ídem global referida a la fase extracto como un todo.

N_R = Número de unidades de transferencia referido a la fase refinado.

N_{RT} = Ídem global referido a la fase refinado como un todo.

N_E = Ídem referido a la fase extracto.

N_{ET} = Ídem global referido a la fase extracto como un todo.

Las restantes variables tienen el significado ya sobradamente conocido.

Las Ecuaciones [9.19] a [9.22] nos dan la altura de la columna donde llevar a cabo la operación de extracción líquido-líquido, como producto de la altura de la unidad de transferencia por el número de unidades de transferencia, referido tanto a la fase refinado individualizada o como un todo, como a la fase extracto, también individualizada o como un todo.

Si se expresan las concentraciones como razones molares operando de forma análoga se llegaría a las siguientes ecuaciones:

$$h = \frac{L/S}{k'_R a c_{Lt}} \int_{X_R}^{X_A} \frac{(1-X)_{0,ml}\, dX}{(1-X)(X-X_0)} = H_R \cdot N_R \qquad [9.23]$$

$$h = \frac{L/S}{K'_R a c_{Lt}} \int_{X_R}^{X_A} \frac{(1-X)_{e,ml}\, dX}{(1-X)(X-X_e)} = H_{RT} \cdot N_{RT} \qquad [9.24]$$

$$h = \frac{V/S}{k'_R a c_{Vt}} \int_{Y_{S_0}}^{Y_E} \frac{(1-Y)_{0,ml}\, dY}{(1-Y)(Y_e-Y)} = H_E \cdot N_E \qquad [9.25]$$

$$h = \frac{V/S}{K'_E a c_{Vt}} \int_{Y_{S_0}}^{Y_E} \frac{(1-Y)_{e,ml}\, dY}{(1-Y)(Y_e-Y)} = H_{ET} \cdot N_{ET} \qquad [9.26]$$

expresiones similares a las anteriores aunque con la particularidad de poder expresar las concentraciones como razones molares.

9.3.3. Método de Wiegand

Wiegand demostró que si es posible sustituir expresiones medias logarítmicas por las correspondientes medias aritméticas, se llegaría a las siguientes ecuaciones:

$$N_R = \int_{x_R}^{x_A} \frac{dx}{x-x_0} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-x_R}{1-x_A} = \int_{X_R}^{X_A} \frac{dX}{X-X_0} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-X_R}{1-X_A} \qquad [9.27]$$

$$N_{RT} = \int_{x_R}^{x_A} \frac{dx}{x-x_e} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-x_R}{1-x_A} = \int_{X_R}^{X_A} \frac{dX}{X-X_e} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-X_R}{1-X_A} \qquad [9.28]$$

$$N_E = \int_{y_{S_0}}^{y_E} \frac{dy}{y_0-y} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-y_{S0}}{1-y_E} = \int_{Y_{S_0}}^{Y_E} \frac{dY}{Y_0-Y} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-Y_{S0}}{1-Y_E} \qquad [9.29]$$

$$N_{ET} = \int_{y_{S_0}}^{y_E} \frac{dy}{y_e-y} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-y_{S0}}{1-y_E} = \int_{Y_{S_0}}^{Y_E} \frac{dY}{Y_e-Y} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-Y_{S0}}{1-Y_E} \qquad [9.30]$$

que permiten el cálculo del número de unidades de transferencia referido tanto a la fase refinado individualmente o como un todo, como a la fase extracto también individualizada o como un todo, de forma más fácil.

9.3.4. Método de Colburn

Si los componentes B y S son totalmente inmiscibles y además se cumple que la línea de equilibrio es recta, es decir:

$$Y = k'X \qquad [9.31]$$

Colburn demostró que los números de unidades de transferencia globales referidos a la fase refinado (N_{RT}) o a la fase extracto (N_{ET}) vendrían dados por las siguientes ecuaciones:

$$N_{RT} = \int_{X_R}^{X_A} \frac{dX}{X - X_e} = \frac{1}{\left[1 - \frac{B}{k'S}\right]} \ln\left[\left(1 - \frac{B}{k'S}\right)\frac{X_A - \frac{Y_{S_0}}{k'}}{X_R - \frac{Y_{S_0}}{k'}} + \frac{B}{k'S}\right] \qquad [9.32]$$

$$N_{ET} = \int_{Y_{S_0}}^{Y_A} \frac{dY}{Y_E - Y} = \frac{1}{\left[1 - \frac{k'S}{B}\right]} \ln\left[\left(1 - \frac{k'S}{B}\right)\frac{Y_{S_0} - k'X_A}{Y_E - k'X_A} + \frac{k'S}{B}\right] \qquad [9.33]$$

cuya resolución puede hacerse también de forma gráfica, como se vio en absorción.

En la Figura 9.3, se da esta representación:

a) Para la determinación del número de unidades de transferencia referido a la fase extracto como un todo.

b) Para la determinación del número de unidades de transferencia referido a la fase refinado como un todo.

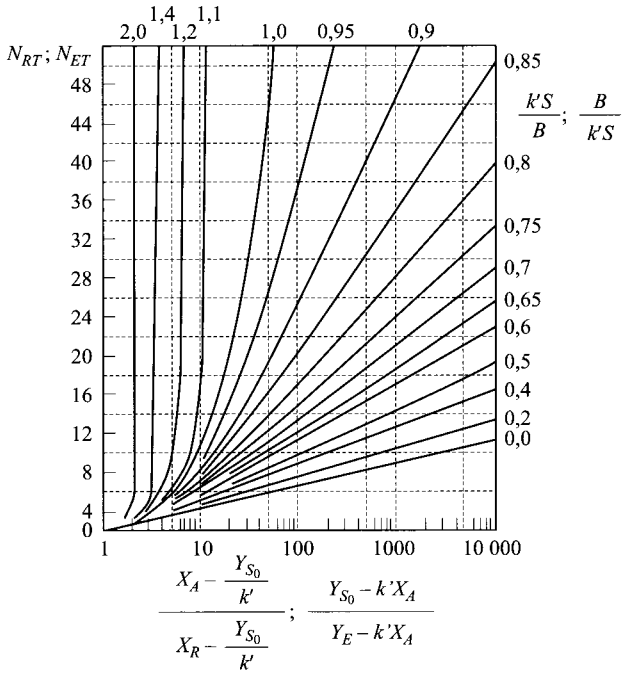


Figura 9.3. Representación gráfica de Colburn: a) Para la determinación del número de unidades de transferencia referido a la fase extracto como un todo; b) Ídem referido a la fase refinado como un todo.

9.4. Otros métodos de cálculo gráfico

Para cualquier caso de extracción de mezclas binarias en donde puedan darse miscibilidad parcial entre el componente portador o inerte B y el disolvente S, operaríamos como se indica a continuación:

9.4.1. Utilizando un diagrama triangular rectangular y un diagrama de distribución normal

En la Figura 9.4 se representa una columna de extracción líquido-líquido, en donde las líneas horizontales representan unidades de transferencia que están simbolizadas por los números: 1, 2, ..., $m-1$, m, $m+1$, ..., $M-1$ y $M \cdot A = L_{M+1}$ representa el caudal de la corriente de alimentación que penetra por el tope de la columna y desciende como corriente de refinado a través de las unidades de transferencia M, $M-1$, ..., m, ..., 2 y 1, saliendo de la columna como corriente residual de caudal $R = L_1$. En contracorriente se introduce el disolvente con caudal $V_0 = S_0$, que asciende por la columna con un caudal $E = V_M$. Representando por: x_1, ..., x_m, ..., x_M, las composiciones respectivas de cada una de las corrientes que salen de cada una de las unidades de transferencia: 1, ..., m, ..., M; y por: y_1, ..., y_m, ..., y_M, las composiciones respectivas de las corrientes extractos salientes de cada una de las unidades de transferencia.

La realización de balances de materia total sobre toda la columna y en parte de la misma nos llevaría a la siguiente relación:

$$A - E = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = R - S_0 = \Delta \qquad [9.34]$$

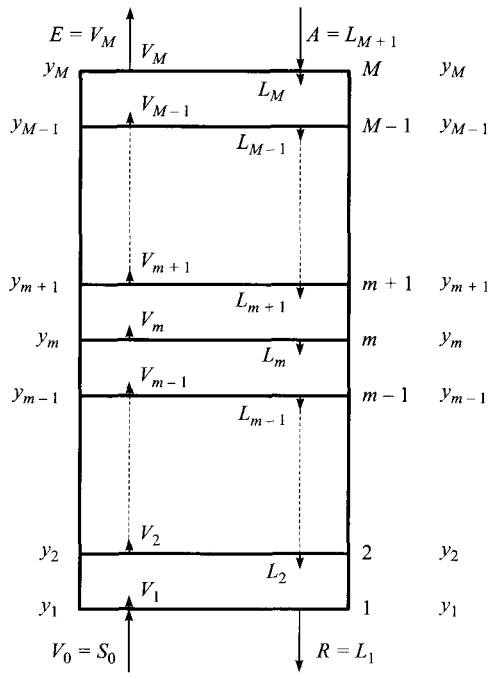


Figura 9.4. Representación esquematizada de una columna de extracción líquido-líquido con flujo en contracorriente de fases extracto y refinado.

donde:

Δ = Representa el caudal neto de materia, constante en el sector.

Se comprende, que todas las rectas de operación que unen los puntos representativos de las corrientes L_{m+1} y V_m deben cortarse sobre el punto diferencia Δ, localizable en la intersección de las líneas $\overline{AE}$ con $\overline{RS}$, como se representa en la Figura 9.5. También se representan en dicha figura, un haz de líneas de operación que interceptarán con las líneas de refinado y extracto puntos de composiciones x_m, y_{m+1} respectivamente, que llevados a un diagrama de distribución y frente a x, compondrán los distintos puntos representativos de la línea de operación, cuyos extremos son: $(x_R, 0)$ y (x_A, y_E), donde:

x_R = Composición de la corriente residuo saliente por la base de la columna.

x_A = Ídem de la corriente alimento.

y_E = Ídem de la corriente extracto saliente por el tope de la columna.

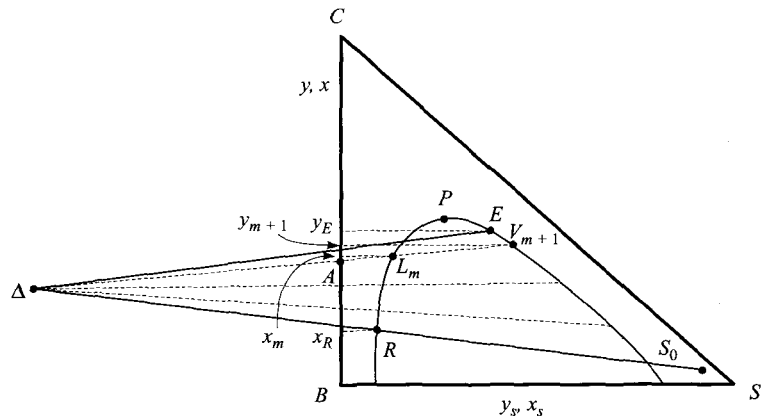


Figura 9.5. Representación en diagrama triangular rectangular de los puntos: *A*, alimento; *E*, extracto; *R*, refinado; S_0, disolvente; Δ, diferencia; y del haz de rectas operativas con origen en el punto Δ, para una operación de extracción líquido-líquido en una columna de relleno.

En la Figura 9.6, se representa en un diagrama de distribución y frente a x, las líneas de equilibrio, de operación y de unión, necesarias para poder encontrar el número de unidades

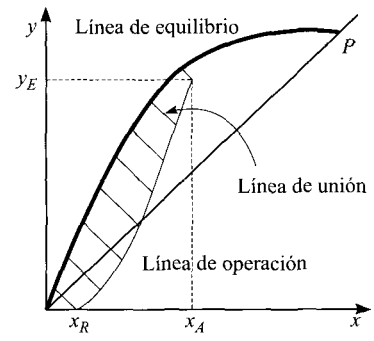


Figura 9.6. Representación gráfica en diagrama de composiciones *y* frente a *x*, de las líneas de equilibrio, de operación y de unión, necesarias para la determinación del número de unidades de transferencia en la operación de extracción líquido-líquido en una columna de relleno con flujo en contracorriente.

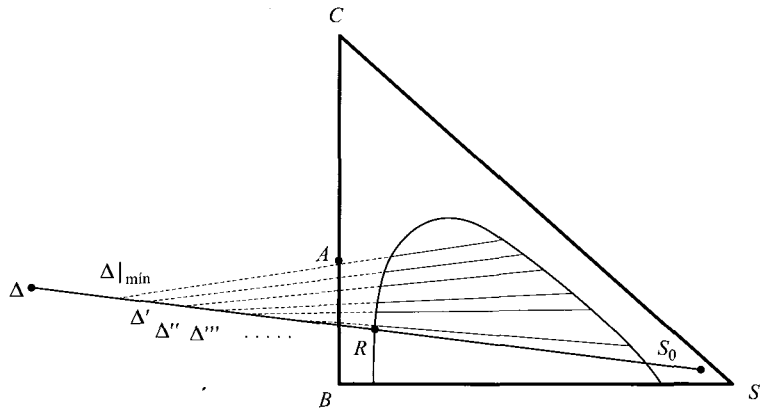


Figura 9.7. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular que lleva a la determinación de la relación de reflujo mínima: $S_0/A|_{mín}$ para la extracción líquido-líquido en contracorriente.

de transferencia expresado por las Ecuaciones [9.19] a [9.22] y [9.23] a [9.26], de forma análoga a como se hizo en el capítulo de destilación.

En la Figura 9.7 también se da la representación gráfica que conduce a la determinación de la relación de reflujo mínima: $S_0/A|_{mín}$ para la extracción líquido-líquido en contracorriente. Es evidente que el punto diferencia Δ, representativo del caudal neto de materia total, deberá estar más alejado que el $\Delta|_{mín}$, al objeto de que las líneas de operación trazadas desde el mismo tengan menor pendiente que las correspondientes a las de reparto que conducen a $\Delta|_{mín}$.

9.4.2. Utilizando un diagrama de disolvente sobre base libre de disolvente y otro de distribución sobre base libre de disolvente

En estos diagramas los componentes que se utilizan son: el disolvente y el transferible; y sus composiciones se expresan y representan como sigue:

H = Composición de disolvente sobre base libre de disolvente en la fase extracto.

h = Ídem en la fase refinado.

y' = Composición de componente transferible sobre base libre de disolvente en la fase extracto.

x' = Ídem en la fase refinado.

En la Figura 9.8, se representa en un diagrama: H-y', h-x' las líneas representativas de las composiciones de las corrientes extracto y de las correspondientes de refinado; los puntos representativos de las corrientes: A-Alimento; E-Extracto; R-Refinado; T-Mezcla; Δ-Diferencia; y un haz de rectas de operación con origen en Δ, que interceptarán con las líneas de extracto y de refinado en puntos de composiciones y'_{m+1}, x'_m respectivamente. Cada pareja de valores (y'_{m+1}, x'_m) representa un punto de la línea de operación en un diagrama y' frente a x', o diagrama de distribución sobre base libre de disolvente, comprendida ente los extremos: (y'_{S_0}, x'_R) y (y'_E, x'_A) de la misma.

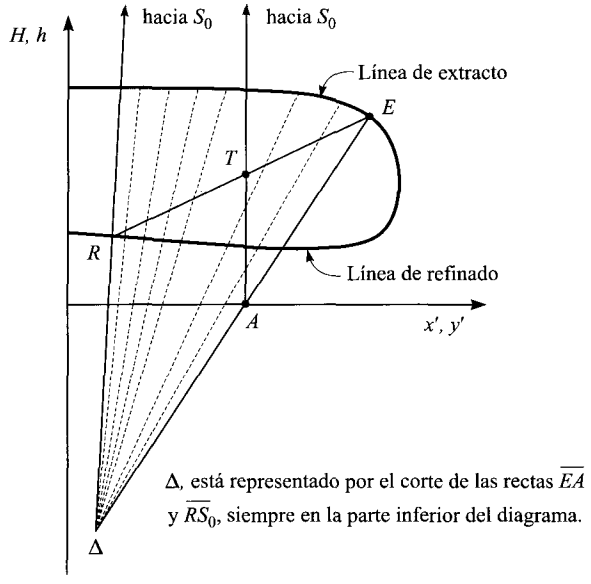


Figura 9.8. Representación gráfica en diagrama (*H*, *h*) frente a (*y'*, *x'*) que indica gráficamente el camino a seguir en la determinación del número de unidades de transferencia.

En la Figura 9.9 se da la representación gráfica en el diagrama de distribución sobre base libre de disolvente *y'* frente a *x'*, de las líneas de equilibrio, operación y unión, necesarias para poder encontrar el número de unidades de transferencia expresado por las Ecuaciones [9.19] a [9.22] y [9.23] a [9.26].

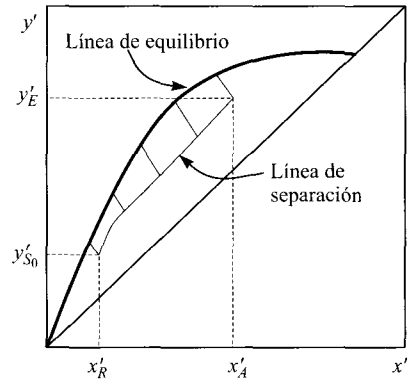


Figura 9.9. Representación gráfica en diagrama de composiciones sobre base libre de disolvente *y'* frente a *x'*, de las líneas de equilibrio, de operación y de unión.

9.5. Extracción con reflujo

En la Figura 9.10, se representa de forma esquematizada una columna de extracción líquido-líquido con flujo en contracorriente. Dispone de una unidad de concentración de la corriente extracto, un sector de enriquecimiento, una sección de alimentación y un sector de agotamiento.

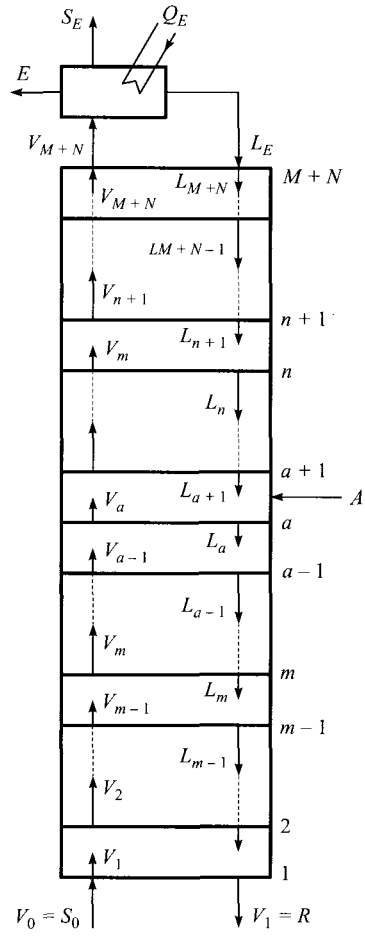


Figura 9.10. Representación esquematizada de una columna de relleno para la extracción líquido-líquido con reflujo. Dispone de unidad de concentración, sector de enriquecimiento, sección de alimentación y sector de agotamiento.

La unidad de concentración tiene por misión eliminar la corriente el disolvente S_E, de la corriente extracto V_{M+N}, concentrando la misma en el componente transferible, de forma que parte del extracto concentrado se extrae de la columna como corriente producto E, y parte se devuelve a la columna como corriente de reflujo L_E, que se introduce por la parte superior del sector de enriquecimiento. Para ello se requiere la introducción de un caudal de calor Q_E.

Las líneas horizontales representan unidades de transferencia que están simbolizadas por los números:

$$\begin{cases} M+N, \ldots, n+1, n, \ldots, a+1 \text{ en el sector de enriquecimiento, y} \\ a, \ldots, m, m-1, \ldots, 2, 1 \text{ en el sector de agotamiento} \end{cases}$$

A representa el caudal de alimento introducido en la columna en la sección de alimentación que está inmediatamente por encima de la unidad de transferencia a.

$V_0 = S_0$ representa la corriente de disolvente que se introduce por la base del sector de agotamiento y $L_1 = R$ representa la corriente residual que sale de la columna por la base del sector de agotamiento.

La columna opera como sigue:

La corriente de reflujo L_E, se introduce por el tope de la columna fluyendo hacia abajo de la misma como corriente de refinado, primero en el sector de enriquecimiento, a través de las unidades de transferencia $M + N$, ..., $n + 1$, n, ..., $a + 1$ y luego, tras unirse al alimento, por el sector de agotamiento a través de las unidades de transferencia a, ..., m, $m - 1$, ..., 2, 1, sale de la columna como corriente residual R, por la base de la misma.

En contracorriente, se introduce la corriente de disolvente $V_0 = S_0$, que asciende por la columna como corriente de extracto, primero por el sector de agotamiento, a través de las unidades de transferencia 1, 2, ..., $m - 1$, m, ..., a, y después por el sector de enriquecimiento $a + 1$, ..., n, $n + 1$, ..., $M + N$, saliendo de la columna como corriente V_{M+N} que se introduce en la unidad de concentración, que elimina la corriente de disolvente S_E, utilizando el caudal de calor Q_E, y obteniendo la corriente de extracto concentrado, parte de la cual se extrae como corriente producto E y parte se introduce nuevamente en la columna como corriente L_E de reflujo.

9.6. Método de cálculo gráfico

Para cualquier caso de extracción de mezclas binarias en donde pueda darse miscibilidad parcial entre componente portador o inerte, B, y el disolvente S, operaríamos como se indica a continuación:

9.6.1. Utilizando un diagrama triangular rectangular y un diagrama de distribución normal

Se operará de forma análoga a como se hizo en el Apartado 9.4.1, pero teniendo en cuenta que aquí se cuenta con dos sectores, el de enriquecimiento y el de agotamiento. Así tendríamos:

En un diagrama triangular rectangular tal como el que se muestra en la Figura 9.11, con las líneas de extracto y refinado ya dibujadas:

1. Se representan los puntos A, V_{M+N}, L_E, S_0 y R representativos de las corrientes: alimento, de extracto saliente del sector de enriquecimiento, de reflujo, de disolvente entrante en la columna y del residuo saliente de la misma.
2. Se localiza $(A + L_E)$ y Δ_R.

   Donde Δ_R = es el caudal neto de materia total en el sector de agotamiento. Para ello se tiene en cuenta las siguientes ecuaciones de balance de materia total:

$$A + L_E = V_{M+N} + (R - S_0) = V_{M+N} + \Delta_R \qquad [9.35]$$

$$(A + L_{a+1}) - V_a = \cdots = L_{m-1} - V_m = \cdots = V_{M+N} + \Delta_R \qquad [9.36]$$

   La intersección de $\overline{(A + L_E)V_{M+N}}$ y $\overline{RS_0}$ nos llevará a la determinación de Δ_R:

$$\overline{(A + L_E)V_{M+N}} \quad \text{y} \quad \overline{RS_0} \quad \Rightarrow \quad \Delta_R$$

   Δ_R quedará a la derecha o a la izquierda del diagrama, según que S_0/R sea mayor o menor que 1.
3. Se localiza Δ_E.

   Donde Δ_E es el caudal neto de materia total en el sector de enriquecimiento.

   Para ello se utilizarán las siguientes ecuaciones de balances de materia total:

$$A = (E + S_E) + (R - S_0) = \Delta_E + \Delta_R \qquad [9.37]$$

$$V_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = V_{M+N} - L_E = E + S_E = \Delta_E \qquad [9.38]$$

que evidentemente se encontrará en el punto de intersección de las rectas $\overline{A\Delta_R}$ y $\overline{L_E V_{M+N}}$:

$$\overline{A\Delta_R} \quad \text{y} \quad \overline{L_E V_{M+N}} \Rightarrow \Delta_E$$

$\overline{A\Delta_R\Delta_E}$ divide al diagrama en dos partes:

— La superior: Representativa del sector de enriquecimiento.
— La inferior: Representativa del sector de agotamiento.

4. Se construye un diagrama de distribución y frente a x, auxiliar en donde se representan la curva de equilibrio y las líneas de operación de enriquecimiento y de agotamiento. Estas últimas obtenidas mediante el trazado de haces de rectas con origen en Δ_E y Δ_R en el diagrama triangular rectangular. Recuérdese que la intersección de cualquier recta del haz con las líneas de extracto y de refinado darán las coordenadas de un punto de la línea de operación en el diagrama de distribución. Si el origen del haz es Δ_E, el punto será de la línea de operación de enriquecimiento y análogamente si el origen está en Δ_R, el punto será de la línea de operación de agotamiento.
5. Teniendo en cuenta los valores de los coeficientes de transferencia de materia en la fase extracto y en la fase refinado respectivamente, se construyen las líneas de unión, que conectarán las condiciones de operación con las correspondientes de equilibrio y que serán necesarias para poder encontrar los correspondientes números de unidades de transferencia expresados por las Ecuaciones [9.19] a [9.22] y [9.23] a [9.26], tanto para el sector de enriquecimiento como para el sector de agotamiento.

En la Figura 9.11 se da la representación gráfica en un diagrama triangular rectangular de las líneas de extracto y de refinado, los puntos representativos del alimento A, del disolvente S_0,

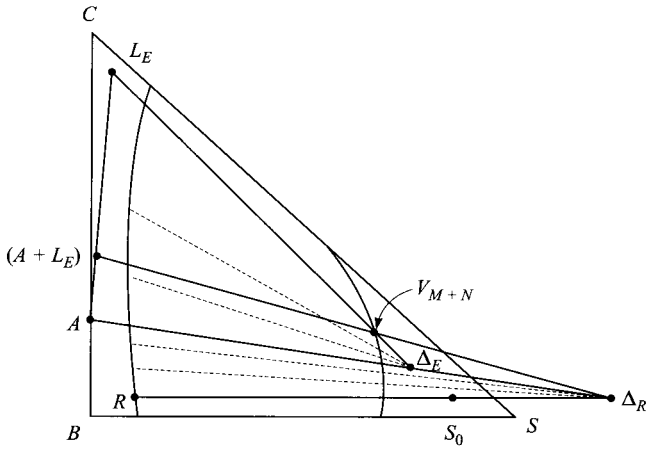


Figura 9.11. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular para la determinación del número de unidades de transferencia necesarias para conseguir la separación en la operación de extracción líquido-líquido con reflujo ($S_0/R > 1$). Los puntos representativos y la forma de determinación de los correspondientes a los polos de agotamiento Δ_R y de enriquecimiento Δ_E se dan a continuación:

$$A \quad S_0 \quad V_{M+N} \quad L_E \quad R$$
$$(A + L_E)$$
$$\overline{RS_0} \quad \text{y} \quad \overline{(A + L_E)V_{M+N}} \Rightarrow \Delta_R$$
$$\overline{L_E V_{M+N}} \quad \text{y} \quad \overline{A\Delta_R} \Rightarrow \Delta_E$$

de la corriente V_{M+N} saliente de la columna, del reflujo L_E, y del residuo R; del punto representativo de la corriente suma: $(A + L_E)$; y de los puntos representativos de las corrientes de materia total neta Δ_R, para el sector de agotamiento y Δ_E, para el sector de enriquecimiento; así como también de los haces de rectas operativas de enriquecimiento (que parten de Δ_E) y de agotamiento (que parten de Δ_R). La Figura 9.11 se corresponde con la Figura 9.12, que representa esquemáticamente la dirección y sentido de los flujos netos de materia en los sectores de enriquecimiento y de agotamiento.

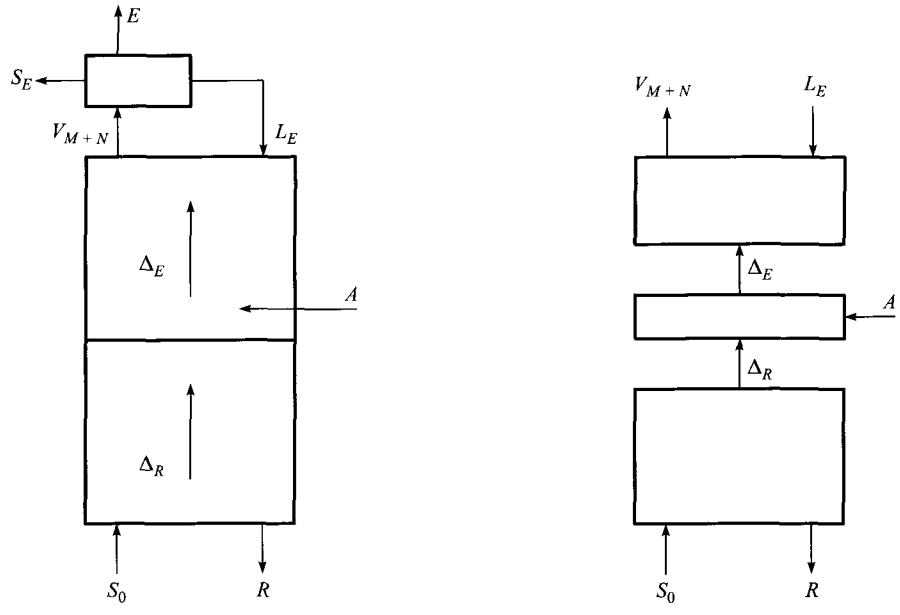


Figura 9.12. Representación gráfica esquematizada que da, de forma explícita, la dirección y el sentido de los flujos netos de materia correspondientes a los sectores de enriquecimiento, Δ_E y de agotamiento, Δ_R.

De forma análoga se dan las Figuras 9.13 y 9.14 que representan la operación para el caso de que $S_0/R < 1$. En la Figura 9.13 puede apreciarse la distinta colocación de los puntos representativos de las corrientes netas de materia total Δ_E y Δ_R. En la Figura 9.14 se esquematiza de forma explícita la dirección y sentido de los flujos netos de materia Δ_E y Δ_R, correspondientes al caso representado por la Figura 9.13.

Igualmente, se dan las Figuras 9.15 y 9.16. En la Figura 9.15 puede apreciarse la colocación a un lado de los puntos representativos de las corrientes netas de materia total Δ_E, y Δ_R. En la Figura 9.16 se esquematizan de forma explícita la dirección y sentido de los flujos de materia netos Δ_E y Δ_R, correspondientes al caso representado en la Figura 9.15.

Por último, en la Figura 9.17, en diagrama de distribución y frente a x se hace la representación gráfica de las líneas de equilibrio, de operación de enriquecimiento, de operación de agotamiento y de unión, necesarias para poder encontrar el número de unidades de transferencia expresado por las Ecuaciones [9.19] a [9.22] y [9.23] a [9.26].

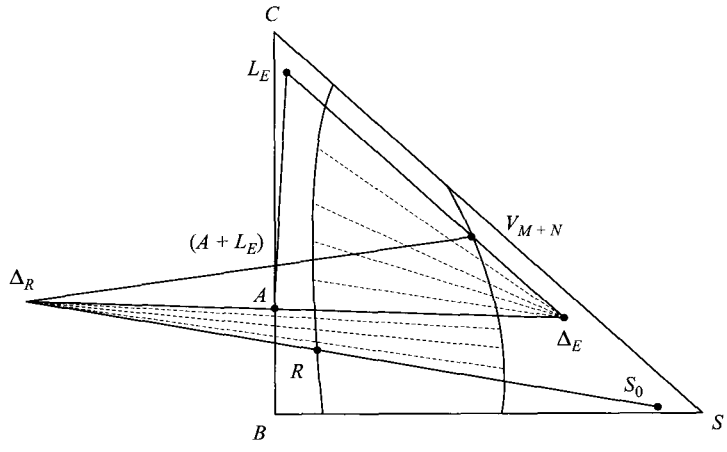


Figura 9.13. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular para la determinación del número de unidades de transferencia necesarias para conseguir la separación en la operación de extracción líquido-líquido con reflujo ($S_0/R < 1$). Los puntos representativos y la forma de determinación de los correspondientes a los polos de agotamiento Δ_R y de enriquecimiento Δ_E se dan a continuación:

$$A \quad S_0 \quad V_{M+N} \quad L_E \quad R$$

$$(A + L_E)$$

$$\overline{RS_0} \quad \text{y} \quad \overline{(A + L_E)V_{M+N}} \Rightarrow \Delta_R$$

$$\overline{L_E V_{M+N}} \quad \text{y} \quad \overline{A\Delta_R} \Rightarrow \Delta_E$$

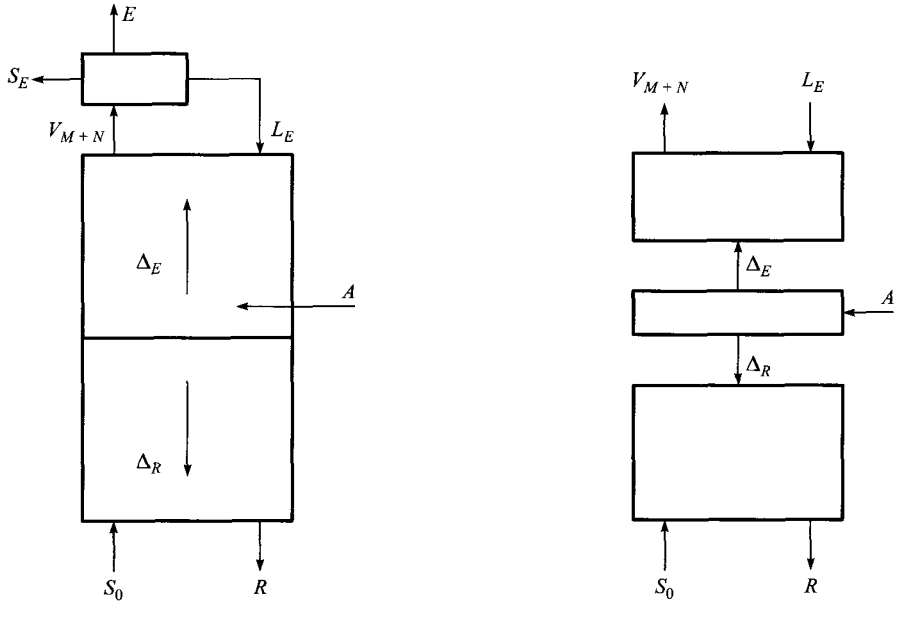


Figura 9.14. Representación gráfica esquematizada que da de forma explícita la dirección y el sentido de los flujos netos de materia correspondientes a los sectores de enriquecimiento, Δ_E y de agotamiento, Δ_R, correspondientes al caso representado en la Figura 9.13.

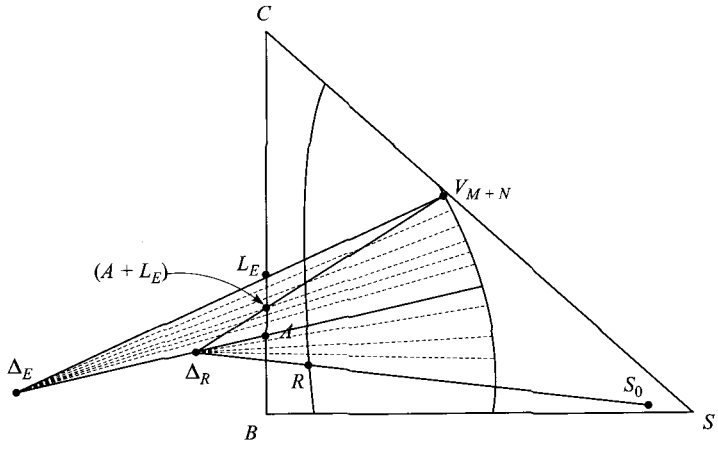


Figura 9.15. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular donde se indica el camino a seguir en la determinación del número de unidades de transferencia necesarias para conseguir la separación en la operación de extracción líquido-líquido con reflujo, donde los polos de enriquecimiento, Δ_E y de agotamiento, Δ_R, ocupan posiciones a la izquierda del punto representativo de la alimentación. Los puntos representativos y la forma de determinación de los correspondientes a los polos de enriquecimiento, Δ_E y de agotamiento, Δ_R, se dan a continuación:

$$A \quad S_0 \quad V_{M+N} \quad L_E \quad R$$

$$(A + L_E)$$

$$\overline{RS_0} \quad \text{y} \quad \overline{(A + L_E)V_{M+N}} \Rightarrow \Delta_R$$

$$\overline{L_E V_{M+N}} \quad \text{y} \quad \overline{A\Delta_R} \Rightarrow \Delta_E$$

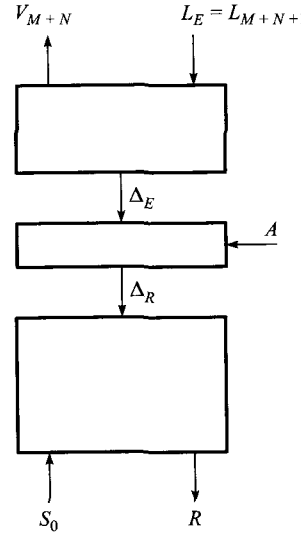


Figura 9.16. Representación gráfica esquematizada que da de forma explícita la dirección y el sentido de los flujos netos de materia correspondientes a los sectores de enriquecimiento, Δ_E y de agotamiento, Δ_R, correspondientes al caso representado en la Figura 9.15.

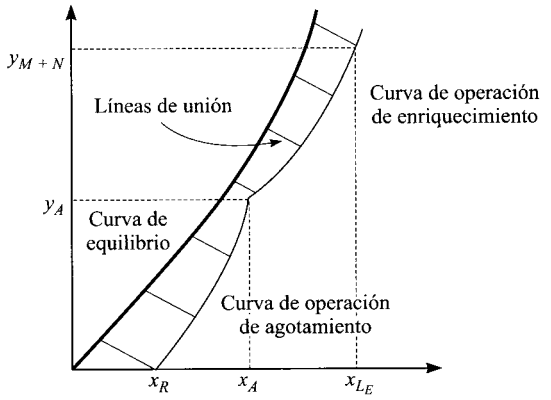


Figura 9.17. Representación gráfica en diagrama y frente a x de las líneas de equilibrio, de operación de enriquecimiento, de operación de agotamiento y de unión.

9.6.2. Utilizando un diagrama de disolvente, y otro de distribución sobre base libre de disolvente

Se operará de forma análoga a como se hizo en el Apartado 9.4.2, pero teniendo presente que aquí se cuenta con dos sectores, el de enriquecimiento y el de agotamiento.

En la Figura 9.18 se representa en un diagrama H frente a y', y h frente a x', las líneas representativas de las corrientes A-Alimento $(0, x'_A)$; M_E-Polo de enriquecimiento, que expresa la composición de disolvente sobre base libre de disolvente de la corriente neta de materia en el sector de enriquecimiento (M_E, x'_{Δ_e}); M_R-Polo de agotamiento, que expresa la composición de disolvente sobre base libre de disolvente de la corriente neta de materia en el sector de agota-

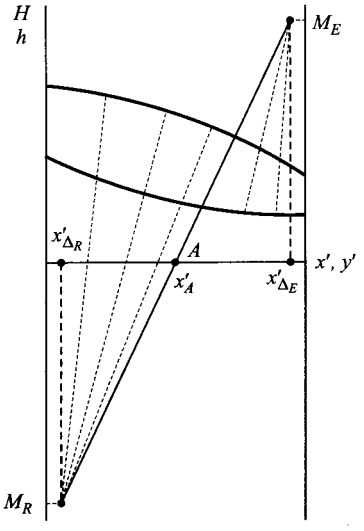


Figura 9.18. Representación en diagrama (H, h) frente a (y', x') de las líneas de equilibrio de extracto y de refinado, de la recta polar, y de los polos de enriquecimiento (M_E, x'_{Δ_E}), de agotamiento (M_R, x'_{Δ_R}) y del alimento $(0, x'_A)$.

miento (M_R, x'_{Δ_R}); y dos haces de rectas de operación con origen en M_E y M_R, que interceptarán con las líneas de extracto y de refinado puntos cuyas coordenadas (y', x') podrán dibujarse en un diagrama y' frente a x', como puntos de las líneas de operación de enriquecimiento y de operación de agotamiento, cuando los orígenes de las rectas sean M_E y M_R, respectivamente.

También se representa la línea polar $\overline{M_E A M_R}$, que divide el diagrama en dos sectores: de enriquecimiento (por debajo de la línea polar) y de agotamiento (por encima de la línea polar).

En la Figura 9.19, se representa en el diagrama de distribución y' frente a x', las líneas de equilibrio, de operación de enriquecimiento, de operación de agotamiento, y las de unión, necesarias para encontrar el número de unidades de transferencia expresado por las Ecuaciones: [9.19] a [9.22] y [9.23] a [9.26].

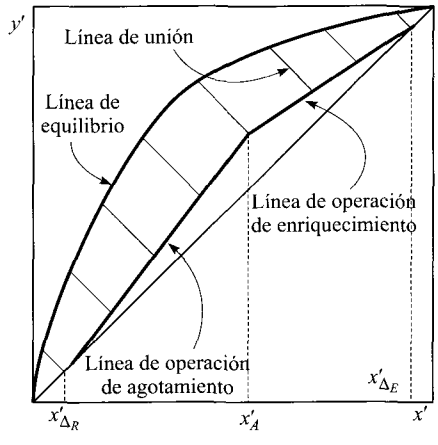


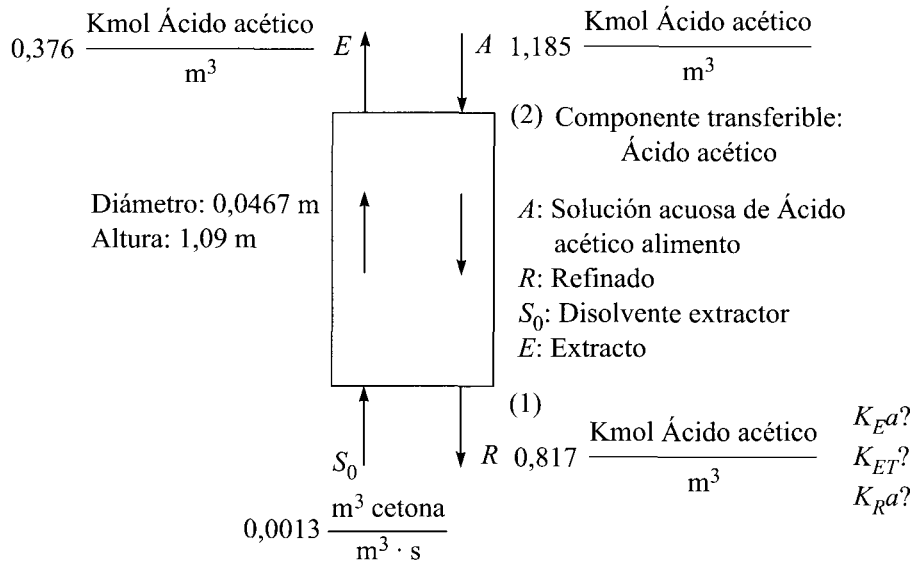
Figura 9.19. Representación gráfica en el diagrama de distribución sobre base libre de disolvente: y' frente a x, de las líneas de equilibrio, de operación de enriquecimiento, de operación de agotamiento, y de unión.

9.7. Ejemplos

EJEMPLO 9.1.

En una torre de 0,0467 m de diámetro y altura efectiva de 1,09 m, se extrae ácido acético de una disolución acuosa diluida con cetona. La fase acuosa se alimenta por el extremo superior de la torre. La cetona entra en la torre libre de ácido con un caudal por unidad de superficie de 0,0013 $m^3/(m^2 \cdot s)$, y sale de ésta con una concentración de ácido de 0,376 $Kmol/m^3$. La concentración de la fase acuosa disminuye de 1,185 $Kmol/m^3$ a 0,817 $Kmol/m^3$. Si las condiciones de equilibrio se expresan como concentración de ácido en la fase cetona, éstas son 0,548 veces las correspondientes en la fase acuosa, calcular el coeficiente global de transferencia basado en concentraciones en la fase de cetona, así como la altura de la unidad de transferencia global correspondiente. Calcular también el coeficiente global de transferencia basado en concentraciones en la fase acuosa.

Solución:



Condición de equilibrio:

$$(C_E)_R = 0{,}548 \cdot C_R$$

Flujo de disolvente:

$$V_E/S = 0{,}0013 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$$

$$C_{E_2} - C_{E_1} = 0{,}376 - 0{,}0 = 0{,}376 \text{ Kmol/m}^3$$

En el extremo 1:

$$C_{R_1} = 0{,}817 \text{ Kmol/m}^3 \quad ; \quad C_{E_1} = C_{S_0} = 0{,}0$$

$$(C_E)_{e_1} = 0{,}548 \cdot C_{R_1} = (0{,}548) \cdot (0{,}817) = 0{,}448 \text{ Kmol/m}^3$$

$$\Delta C_1 = [(C_E)_{e_1} - C_{E_1}] = 0{,}448 - 0{,}0 = 0{,}448 \text{ Kmol/m}^3$$

En el extremo 2:

$$C_{R_2} = 1{,}185 \text{ Kmol/m}^3$$

$$(C_E)_{e_2} = 0{,}548 \cdot C_{R_2} = (0{,}548) \cdot (1{,}185) = 0{,}649 \text{ Kmol/m}^3$$

$$AC_2 = [(C_E)_{e_2} - C_{E_2}] = 0{,}649 - 0{,}376 = 0{,}276 \text{ Kmol/m}^3$$

$$(\Delta C)_{ml} = \frac{\Delta C_1 - \Delta C_2}{\ln \dfrac{\Delta_1}{\Delta C_2}} = \frac{0{,}448 - 0{,}276}{\ln \dfrac{0{,}448}{0{,}276}} = 0{,}355 \text{ Kmol/m}^3$$

Para la fase extracto

$$h = \frac{V_E/S}{K_E a}\int_{(C_E)_{S_0}}^{C_{E_1}} \frac{dC_E}{C_{E_e} - C_E} \cong \frac{V_E/S}{K_E a}\cdot\frac{C_{E_2} - (C_E)_{S_0}}{(\Delta C)_{ml}} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad 1{,}09 = \frac{(0{,}0013)}{K_E a}\cdot\frac{(0{,}376)}{(0{,}355)} \quad \therefore \quad K_E a = 0{,}00126 \text{ s}^{-1}$$

Altura de la unidad de transferencia basada en fase extracto

$$\text{A.U.T.} = \frac{V_E/S}{K_E a} = \frac{0{,}0013 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}}{0{,}00126 \text{ s}^{-1}} = 1{,}03 \text{ m}$$

$$\left.\begin{aligned} H_{RT} &= H_R + \frac{L_R}{m \cdot V_E}\cdot H_E \\ H_{ET} &= H_E + \frac{m \cdot V_E}{L_R}\cdot H_R \end{aligned}\right\}$$

donde m es la pendiente de la línea de equilibrio.

$$H_{RT} = H_R + \frac{L_R}{m \cdot V_E}\cdot H_{RT} - \frac{m \cdot V_E}{L_R} H_R = \frac{L_R}{m \cdot V_E} H_{ET}$$

En términos de los coeficientes de transferencia de materia:

$$\frac{L_R}{K_R a} = \frac{L_R}{m \cdot V_E}\cdot\frac{V_E}{K_E a} \quad \therefore \quad K_R a = m \cdot K_E a = (0{,}548)(0{,}00126) = 0{,}000691 \text{ s}^{-1}$$

EJEMPLO 9.2.

En un proceso químico, el benceno tiene que recuperarse y reciclarse a partir de una mezcla acetona-benceno, en la que la acetona se encuentra en un porcentaje de un 40% en peso. La separación por destilación no es difícil (punto de ebullición de la acetona: 56,13 °C; punto de ebullición del benceno: 80,12 °C) pero se quiere investigar la posibilidad de separar la acetona de la mezcla mediante agua. El disolvente agua es barato, y el extracto acetona-agua, se puede utilizar en otra parte del proceso, o bien se puede concentrar la acetona por destilación de la mezcla acetona-agua.

Con el alimento indicado, disolvente puro y una relación de agua a benceno igual a 3,5, se necesitaban tres etapas teóricas de contacto múltiple en contracorriente para reducir la concentración de refinado a un 2% en peso.

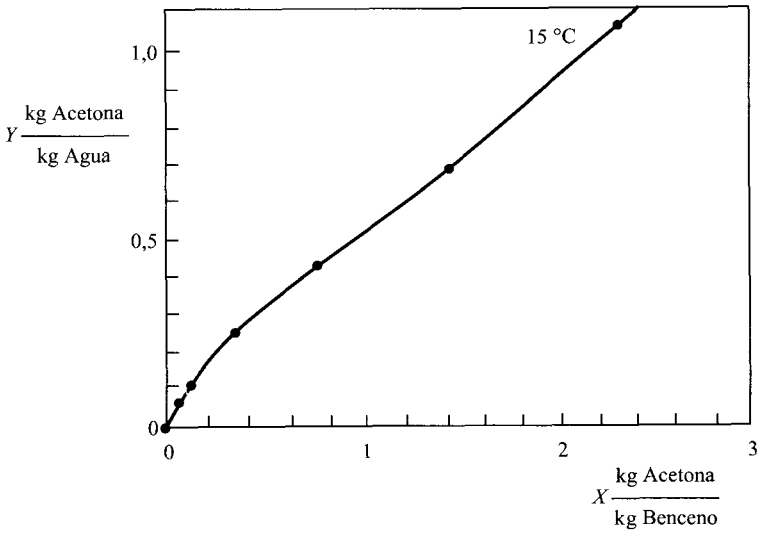
Para realizar la misma extracción con la misma relación de agua a benceno, se calculará el número de unidades de transferencia:

1. Para una fuerza impulsora media logarítmica.
   — Referido a la fase refinado: N_{RT}.
   — Referido a la fase extracto: N_{ET}.

2. Mediante integración gráfica.
   — Referido a la fase refinado: N_{RT}.
   — Referido a la fase extracto: N_{ET}.
3. Coméntense los resultados obtenidos.

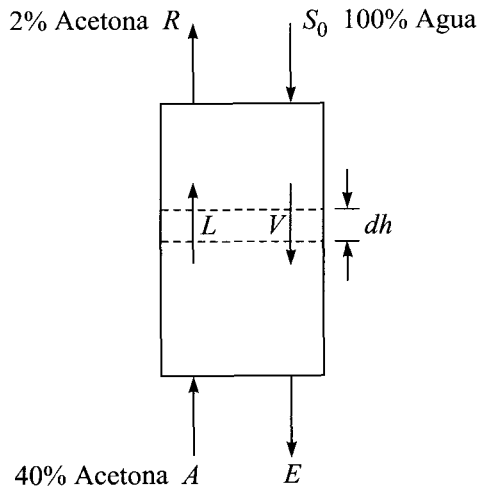
Datos y notas:

— La operación se verifica a 15 °C y los datos de equilibrio se dan en forma gráfica en la figura que se adjunta.
— Nomenclatura a utilizar:
A: Alimento; S_0: Agua alimentada; R: Refinado; E: Extracto; L: Corriente de refinado; V: Corriente de extracto; B: Benceno; S: Agua; C: Acetona.
— El benceno (B) y el agua (S) se pueden considerar completamente inmiscibles.



Datos de equilibrio para el sistema inmiscible: Agua(Acetona)-Benceno(Acetona)

Solución:



«Las mezclas acetona-benceno son más ligeras que las de acetona-agua.»

«Benceno y agua son totalmente inmiscibles.»

B: Benceno (inerte).
S: Agua (disolvente).
C: Acetona (transferible).

Balance de materia:

$$A + S_0 = E + R \quad \therefore \quad A - E = L - V = R - S_0 = \Delta$$

$$BX_A - SY_E = BY_E = BX - SY = BX_R - S_0Y_{S_0} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{B}{S} = \frac{Y - Y_{S_0}}{X - X_R} = \frac{Y_E - Y_{S_0}}{X_A - X_R}$$

$$X_A = \frac{0{,}40}{1 - 0{,}40} = 0{,}667 \quad ; \quad X_R = \frac{0{,}02}{1 - 0{,}02} = 0{,}0204 \quad ; \quad Y_{S_0} = \frac{0}{1{,}0} = 0$$

Sustituyendo:

$$\frac{1}{3{,}5} = \frac{Y_E - 0}{0{,}667 - 0{,}0204} \quad \Rightarrow \quad Y_E = 0{,}185$$

La recta de operación pasará por los puntos:

$$(Y_E = 0{,}185 \quad ; \quad X_A = 0{,}667) \quad ; \quad (Y_{S_0} = 0 \quad ; \quad X_R = 0{,}0204)$$

que representamos gráficamente.

Balance de materia en *dh*:

$$dV = dL$$

$$dV = d(VY) = S_0\,dY = S\,dY$$

$$dL = d(LX) = B\,dX$$

Ecuaciones de transferencia:

$$N = K_Ra(\text{Sec.})(X - X_e)\,dh = B\,dX = K_Ea(\text{Sec.})(Y_e - Y)\,dh = S_0\,dY$$

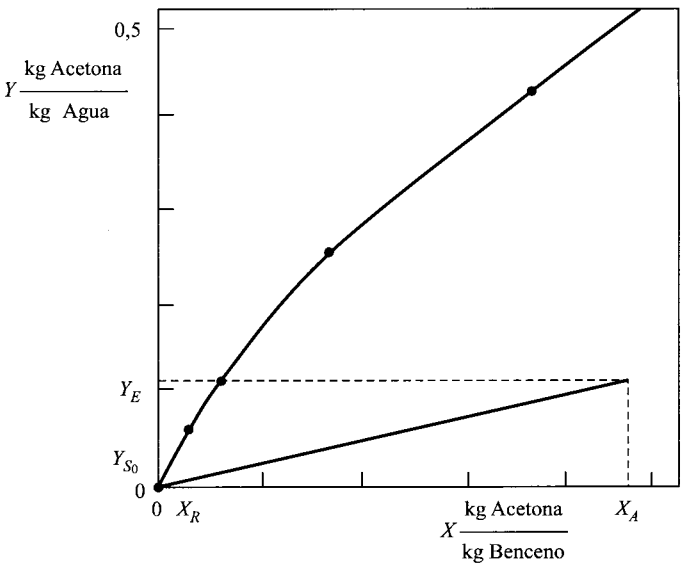
$$\therefore \quad dh = \frac{B}{K_Ra(\text{Sec.})}\,\frac{dX}{X - X_e} \quad \Rightarrow \quad h = \frac{B}{K_Ra(\text{Sec.})}\int_{X_R}^{X_A}\frac{dX}{X - X_e} = H_{RT}N_{RT}$$

$$\therefore \quad dh = \frac{S_0}{K_Ea(\text{Sec.})}\,\frac{dY}{Y_e - Y} \quad \Rightarrow \quad h = \frac{S_0}{K_Ea(\text{Sec.})}\int_{Y_{S_0}}^{Y_E}\frac{dY}{Y_e - Y} = H_{ET}N_{ET}$$

donde:

H_{RT}, H_{ET} = Alturas de las unidades de transferencia globales referidas a L y V respectivamente.

N_{RT}, N_{ET} = Número de unidades de transferencia globales referidas a L y V respectivamente.



Cálculo de N_{RT} y N_{ET}:

a) Fuerza impulsora media logarítmica:

a.1)

$$N_{RT} = \frac{X_A - X_R}{(X - X_e)_{ml}}$$

$$(X - X_e)_{ml} = \frac{(X - X_e)_A - (X - X_e)_R}{\ln \dfrac{(X - X_e)_A}{(X - X_e)_R}} = \frac{(X_A - X_{eA}) - (X_R - X_{eR})}{\ln \dfrac{(X_A - X_{eA})}{(X_R - X_{eR})}}$$

$$X_A = 0{,}677 \quad ; \quad X_R = 0{,}0204 \quad ; \quad Y_{S_0} = 0 \quad ; \quad Y_E = 0{,}185$$

$$X_{eA} = (\text{Valor de equilibrio con } Y_E = 0{,}185) \xrightarrow{\text{figura}} X_{eA} = 0{,}238$$

$$X_{eR} = (\text{Valor de equilibrio con } Y_{S_0} = 0) \xrightarrow{\text{figura}} X_{eR} = 0$$

$$(X - X_e)_{ml} = \frac{(0{,}667 - 0{,}238) - (0{,}0204 - 0)}{\ln \dfrac{(0{,}667 - 0{,}238)}{(0{,}0204 - 0)}} = 0{,}135$$

$$N_{RT} = \frac{0{,}667 - 0{,}0204}{0{,}135} = 4{,}8$$

a.2)

$$N_{ET} = \frac{Y_E - Y_{S_0}}{(Y_e - Y)_{ml}}$$

$$(Y_e - Y)_{ml} = \frac{(Y_e - Y)_E - (Y_e - Y)_{S_0}}{\ln \dfrac{(Y_e - Y)_E}{(Y_e - Y)Y_{S_0}}} = \frac{(Y_{eE} - Y_E) - (Y_{eS_0} - Y_{S_0})}{\ln \dfrac{(Y_{eE} - Y_E)}{(Y_{eS_0} - Y_{S_0})}}$$

$$Y_{eE} = (\text{Valor de equilibrio con } X_A = 0{,}667) \xrightarrow{\text{figura}} Y_{eA} = 0{,}393$$

$$Y_{eS_0} = (\text{Valor de equilibrio con } X_R = 0{,}0204) \xrightarrow{\text{figura}} Y_{eS_0} = 0{,}026$$

$$(Y_e - Y)_{ml} = \frac{(0{,}393 - 0{,}185) - (0{,}026 - 0)}{\ln \dfrac{(0{,}393 - 0{,}185)}{(0{,}026 - 0)}} = 0{,}0874$$

$$N_{ET} = \frac{0{,}185 - 0}{0{,}0874} = 2{,}1$$

Nota: $N_{ET} = 2{,}1 < N_{RT} = 4{,}8$

Como consecuencia del desconocimiento de datos de equilibrio exactos para valores pequeños de X, la precisión de Y_e será baja lo que afectará considerablemente al cálculo de $(Y_e - Y)_{ml}$. Por consiguiente, el valor de N_{ET} no es tan digno de confianza como el de N_{RT}.

b) Integración gráfica:

b.1)

$$N_{RT} = \int_{X_R}^{X_A} \frac{dX}{X - X_e}$$

Recta de operación:

$$\frac{B}{S} = \frac{Y - Y_{S_0}}{X - X_R} \quad \therefore \quad \frac{1}{3{,}5} = \frac{Y - 0}{X - 0{,}0204} \quad \therefore \quad Y = 0{,}286X - 0{,}0056$$

Procedimiento operativo:

1. Para cada valor elegido de X entre X_A y X_R.
2. Se calcula el valor correspondiente de Y, de la recta de operación.
3. Se encuentra el valor de X_e a partir del Y, calculado.
4. Se calcula $\dfrac{1}{X - X_e}$.
5. Se representa gráficamente $\dfrac{1}{X - X_e}$ frente a X.
6. Se calcula el área limitada bajo la curva entre X_A y X_R, cuyo valor coincidirá con el de N_{RT}. Los cálculos se dan en la Tabla 1 y Figura 1, resultando:

$$N_{RT} = 4{,}392$$

TABLA 1

X	Y	X_e	$X - X_e$	$\frac{1}{X - X_e}$
0,0204	0,000	0,000	0,0204	49
0,05	0,0087	0,006	0,004	23
0,1	0,023	0,017	0,083	12,1
0,2	0,052	0,044	0,156	6,4
0,3	0,080	0,086	0,214	4,7
0,4	0,109	0,120	0,280	3,6
0,5	0,138	0,162	0,338	3,0
0,6	0,164	0,203	0,397	2,5
0,7	0,195	0,255	0,445	2,25

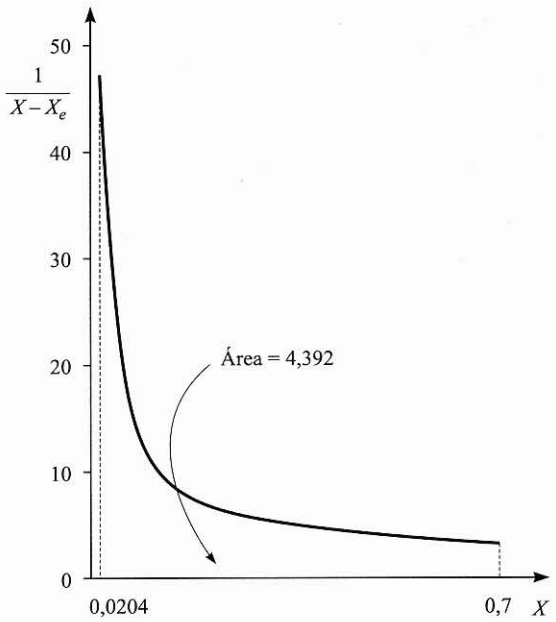


Figura 1. Determinación gráfica del número de unidades de transferencia N_{RT}.

b.2)

$$N_{ET} = \int_{Y_{S_0}}^{Y_E} \frac{dY}{Y_e - Y}$$

Recta de operación:

$$Y = 0{,}286X - 0{,}0056$$

Procedimiento operativo:

1. Se elige un valor de Y, entre $Y_{S_0} = 0$, y, $Y_E = 0{,}18$.

2. Se calcula el valor correspondiente de X, mediante la recta de operación.
3. Se encuentra el valor de Y_e a partir del X, calculado utilizando la curva de equilibrio a 15 °C.
4. Se calcula $\dfrac{1}{Y_e - Y}$
5. Se representa gráficamente $\dfrac{1}{Y_e - Y}$ frente a Y. El área limitada bajo la curva entre $Y_{S_0} = 0$, y, $Y_E = 0{,}18$, dará el valor de N_{ET}. Los cálculos se recogen en la Tabla 2 y Figura 2, encontrándose:

$$N_{ET} = 1{,}61$$

TABLA 2

Y	X	Y_e	$Y_e - Y$	$\dfrac{1}{Y_e - Y}$
0,00	0,0204	0,026	0,026	38,5
0,01	0,0554	0,060	0,050	20,0
0,02	0,0904	0,088	0,068	14,7
0,05	0,1950	0,159	0,109	9,2
0,10	0,3700	0,260	0,160	6,3
0,15	0,5450	0,338	0,188	5,3
0,20	0,7200	0,410	0,210	4,8

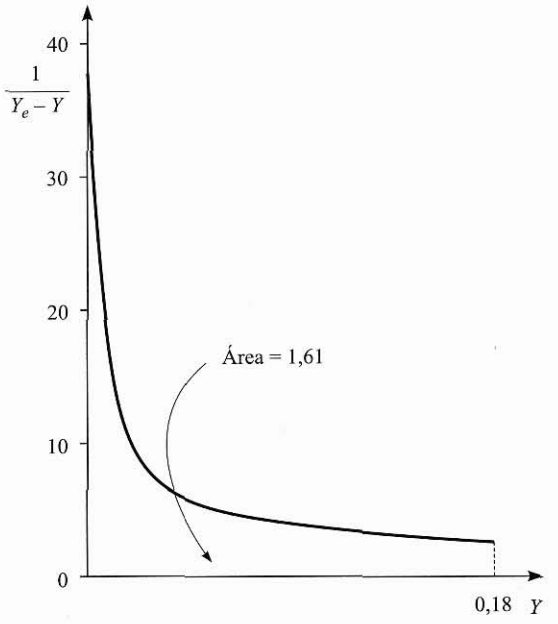


Figura 2. Determinación gráfica del número de unidades de transferencia N_{ET}.

En la Tabla 3 se resumen los números de unidades de transferencia obtenidos para la relación $[S/B] = 3{,}5$.

TABLA 3. Número de unidades de transferencia para la relación $[S/B] = 3{,}5$

N.° de etapas teóricas	Fuerza impulsora media logarítmica	Integración gráfica
$N = 3$	$N_{ET} = 2{,}1$	$N_{ET} = 1{,}6$
	$N_{RT} = 4{,}8$	$N_{RT} = 4{,}4$

Obsérvese que:

$$N_{ET} < N < N_{RT} \begin{cases} 2{,}1 < 3 < 4{,}8 \\ 1{,}6 < 3 < 4{,}4 \end{cases}$$

10 Adsorción-desadsorción

10.1. Introducción

10.2. Transferencia de materia entre fases fluida y sólida. Coeficientes de transporte

10.3. Ecuaciones a utilizar
- 10.3.1. Ecuaciones de balance de materia
- 10.3.2. Ecuaciones de transferencia
- 10.3.3. Ecuaciones de diseño

10.4. Grandes adsorbedores (*hypersorbers*)

10.1. Introducción

La adsorción es una operación de separación de uno o varios componentes de una mezcla fluida, gas o líquido, mediante un sólido adsorbente de distinta naturaleza y por consiguiente, ajeno a la misma. En el caso de que la fase fluida sea gaseosa, la adsorción será sólido-gas, mientras que cuando la fase fluida sea líquida, la adsorción será sólido-líquido. Por otra parte, la separación de una o varias de las sustancias adsorbidas sobre un sólido mediante un fluido, gas o líquido, de naturaleza distinta al mismo, constituiría la operación inversa de desadsorción sólido-gas o sólido-líquido respectivamente. El sólido sobre el que se retiene el componente transferible de la fase fluida, recibe el nombre de *adsorbente*, mientras que el componente transferido desde la fase fluida a la superficie del adsorbente, que lo retiene, recibe el nombre de *adsorbato*.

En la Figura 10.1 se representa de forma esquemática una columna de lecho móvil para la adsorción de un solo componente de una mezcla fluida que se introduce por la parte inferior de la columna y se pone en contacto con una corriente de sólido granular adsorbente que se introduce por la parte superior de la misma. El componente transferible pasa de la fase fluida a la sólida, quedando retenido sobre la superficie del adsorbente por fuerzas de tipo físico, sin que se produzca reacción superficial, cuando el componente transferido necesita ser recuperado por la operación inversa de desadsorción. En este último caso, la fase fluida dispone de energía suficiente como para provocar el despegue del adsorbato retenido por el adsorbente y transferirlo desde la fase sólida a la fase fluida.

La nomenclatura a utilizar será la siguiente:

(1) = Representa la base de la columna.

(2) = Representa el tope de la columna.

L = El caudal de fase sólida granular adsorbente.

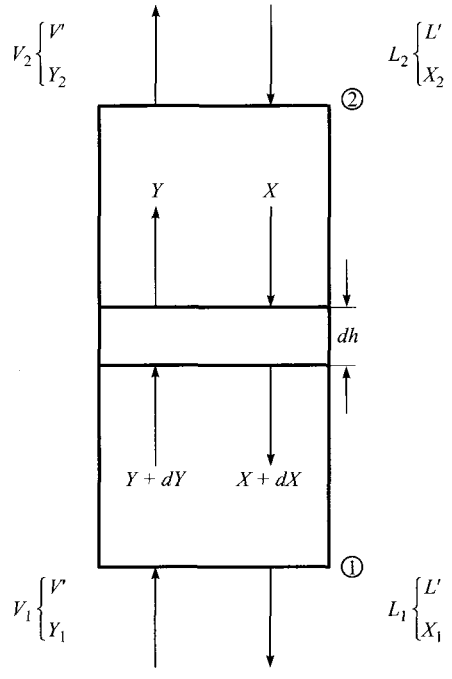


Figura 10.1. Representación esquemática de una columna de lecho móvil, para la adsorción o desadsorción de un componente.

V = El caudal de fase fluida que transfiere el componente a la fase sólida en el caso de la adsorción, o que recibe el componente retenido por el sólido granular adsorbente (adsorbato) en el caso de la desadsorción.

L' = El caudal de fase sólida granular adsorbente, sobre base libre de componente transferible.

V' = El caudal de fase fluida sobre base libre de componente que se transfiere.

Y = Razón gravimétrica de componente transferible a componente portador en la fase fluida.

X = Ídem de componente transferible a componente portador en la fase sólida granular.

h = Altura de la columna de lecho móvil.

Las variables V, Y, L y X podrán llevar los subíndices (1) y (2), si están referidas a la base y tope de la columna respectivamente.

10.2. Transferencia de materia entre fases fluida y sólida. Coeficientes de transporte

La transferencia del componente transferible desde la fase fluida a la fase sólida granular en el proceso de adsorción tiene lugar a través de las siguientes etapas:

— Transferencia de moléculas del componente transferible (adsorbato) por difusión o convección desde el seno del fluido a la superficie externa de las partículas sólidas.
— Difusión de las moléculas de adsorbato desde las bocas de los poros de la partícula adsorbente hasta los centros activos de la superficie adsorbente donde quedarán retenidos por fuerzas físicas al producirse la fisisorción.

Análogamente en la operación de desadsorción las etapas serán las siguientes:

— Difusión de las moléculas de adsorbato desadsorbidas de los centros activos de la superficie adsorbente a través de los poros de las partículas sólidas adsorbentes hasta la superficie externa de las mismas.
— Transferencia de moléculas de adsorbato, por difusión o convección desde la superficie externa de las partículas adsorbentes hasta el seno de la fase fluida.

Si representamos por:

$N_i dA$ = El caudal resultante del flujo del componente transferible i, N_i, a través del elemento de superficie interfacial de transferencia dA.

C_i = La concentración o presión parcial del componente transferible i, en el seno de la fase fluida.

c_i = Ídem en la superficie externa de la partícula.

c_{i0} = Ídem en el fluido que llena los poros.

k_i = El coeficiente individual y local en el seno de la fase fluida para el componente transferible i.

k_{Si} = Ídem en el fluido que llena los poros.

K_i = El coeficiente global y local de transferencia del componente i, referido a la fase fluida como un todo.

Las ecuaciones de transferencia del componente *i* podrán expresarse mediante las siguientes ecuaciones:

$$N_i\,dA = k_i\,dA(C_i - c_i) = \frac{C_i - c_i}{\dfrac{1}{k_i\,dA}} \qquad [10.1]$$

$$N_i\,dA = k_{Si}\,dA(c_i - c_{i0}) = \frac{c_i - c_{i0}}{\dfrac{1}{k_{Si}\,dA}} \qquad [10.2]$$

y a partir de la Ecuaciones [10.1] y [10.2] se obtiene:

$$N_i\,dA = \frac{C_i - c_i}{\dfrac{1}{k_i\,dA}} = \frac{c_i - c_{i0}}{\dfrac{1}{k_{Si}\,dA}} = \frac{C_i - c_{i0}}{\dfrac{1}{k_i\,dA} + \dfrac{1}{k_{Si}\,dA}} = \frac{c_i - c_{i0}}{\dfrac{1}{K_i\,dA}} \qquad [10.3]$$

$$\frac{1}{k_i\,dA} + \frac{1}{k_{Si}\,dA} = \frac{1}{K_i\,dA} \quad \therefore \quad \frac{1}{K_i} = \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_{Si}} \qquad [10.4]$$

Ecuación [10.4] que nos da la relación entre coeficientes individuales y global de transferencia

10.3. Ecuaciones a utilizar

10.3.1. Ecuaciones de balance de materia

Si consideramos un volumen de control de columna de altura *dh*, un balance de componente transferible vendría expresado por la siguiente ecuación:

$$-V'\,dY = -L'\,dX \qquad [10.5]$$

Integrando entre el tope de la columna (2) y cualquier sección de la misma se tiene:

$$V'(Y - Y_2) = L'(X - X_2) \quad \therefore \quad Y = \frac{L'}{V'}X + \left[Y_2 - \frac{L'}{V'}X_2\right] \qquad [10.6]$$

Expresión de la recta de operación de pendiente $\dfrac{L'}{V'}$ *y ordenada en el origen* $Y_2 - \dfrac{L'}{V'}X_2$

En la Figura 10.2.a) se representa en diagrama *Y-X*, la línea de equilibrio y tres posiciones de la recta de operación para la adsorción y en la Figura 10.2 b) la correspondiente construcción para la desadsorción.

En el caso a) se representa la línea de operación con pendiente $\left.\dfrac{L'}{V'}\right|_{\text{máx}}$, que nos llevaría al diseño de una columna de altura cero; con pediente $\left.\dfrac{L'}{V'}\right|_{\text{mín}}$ que nos llevaría a una columna de altura infinita. La condición real de operación viene dada por la posición intermedia *AB* que nos llevaría a una columna de altura finita.

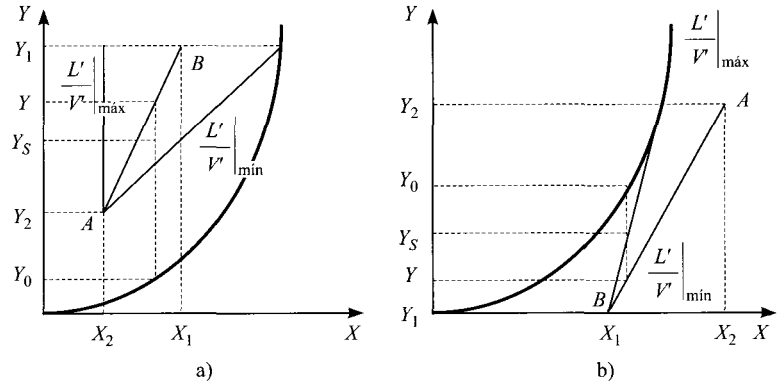


Figura 10.2. Representación gráfica de la línea de equilibrio y tres posiciones de la línea de operación para: a) Adsorción y b) Desadsorción.

Análogamente en la operación de desadsorción, caso b), se representa la línea de operación con pendiente $\left.\frac{L'}{V'}\right|_{máx}$ que por tener un punto de contacto con la línea de equilibrio nos llevaría a una columna de altura infinita; con pendiente $\left.\frac{L'}{V'}\right|_{mín}$ que nos llevaría a una columna de altura cero. La condición real de operación viene dada por la posición intermedia *BA*, que nos llevaría a una altura finita.

Y_S representará la concentración de adsorbato en la fase gaseosa en contacto con la superficie externa de la fase sólida.

Siempre se verificará:

$$Y > Y_S > Y_0 \text{ para la adsorción}$$

$$Y_0 > Y_S > Y \text{ para la desadsorción}$$

10.3.2. Ecuaciones de transferencia

Si se representa por:

a = Superficie interfacial por unidad de volumen de lecho.

S = Sección transversal de la columna.

Se tiene:

$$dV = aS\,dh \qquad [10.7]$$

Si se representa por N el flujo del componente transferible a través de la superficie elemental dA, se puede escribir, utilizando coeficientes globales y locales de transferencia referidos a las fases gaseosa y líquida como un todo, la siguiente expresión:

$$N(aS\,dh) = K_G aP\left(\frac{Y}{1+Y} - \frac{Y_0}{1+Y_0}\right)S\,dh = K_L ac_t\left(\frac{Y}{1+Y} - \frac{Y_0}{1+Y_0}\right)S\,dh \qquad [10.8]$$

donde:

K_G = Coeficiente global y local de transferencia referido a la fase gaseosa como un todo en el caso de que la fase fluida sea gaseosa (adsorción gas-sólido).

K_L = Ídem referido a la fase líquida como un todo, en el caso de que la fase fluida sea líquida (adsorción líquido-sólido).

10.3.3. Ecuaciones de diseño

Teniendo en cuenta la Ecuación [10.5] de balance de materia y las Ecuaciones [10.8] de transferencia del componente, igualando miembro a miembro se llega a las siguientes ecuaciones:

$$-V'\,dY = K_G aP\left(\frac{Y}{1+Y} - \frac{Y_0}{1+Y_0}\right)S\,dh \qquad \text{fase fluida gaseosa} \qquad [10.9]$$

$$-V'\,dY = K_L ac_t\left(\frac{Y}{1+Y} - \frac{Y_0}{1+Y_0}\right)S\,dh \qquad \text{fase fluida líquida} \qquad [10.10]$$

y considerando valores medios de los coeficientes globales e integrando para toda la columna, suponiendo fase fluida gaseosa, se llega a la siguiente expresión:

$$h = \frac{\dfrac{V'}{S}}{K_G aP}\int_{Y_2}^{Y_1}\frac{(1+Y)(1+Y_0)\,dY}{Y - Y_0} = H_{AGT}\cdot N_{AT}^{c} \qquad [10.11]$$

donde:

h = Altura de la columna.

H_{AGT} = Altura de la unidad de transferencia global referida a la fase gaseosa como un todo.

N_{AT}^{c} = Número de unidades de transferencia global referido a la fase gaseosa como un todo.

Análogamente, considerando fase fluida líquida se llegaría a:

$$h = \frac{\dfrac{V'}{S}}{K_L ac_t}\int_{Y_2}^{Y_1}\frac{(1+Y)(1+Y_0)\,dY}{Y - Y_0} = H_{ALT}\cdot N_{AT}^{c} \qquad [10.12]$$

donde:

H_{ALT} = Altura de la unidad de transferencia global referida a la fase líquida como un todo.

N_{AT}^{c} = Número de unidades de transferencia global referido a la fase líquida como un todo.

Si se tratase de mezclas diluidas se debe cumplir:

$$1 \gg Y$$

$$1 \gg Y_0$$

por lo que las Ecuaciones [10.11] y [10.12] tomarían las formas siguientes más simplificadas:

$$h = \frac{\frac{V'}{S}}{K_G a P} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_0} = H_{AGT} \cdot N_{AT} \qquad [10.13]$$

$$h = \frac{\frac{V'}{S}}{K_L a c_t} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_0} = H_{ALT} \cdot N_{AT} \qquad [10.14]$$

En donde N_{AT} representa el número de unidades de transferencia global, referido a la fase fluida como un todo.

Las Ecuaciones [10.11] a [10.14] nos permiten calcular la altura eficaz de una columna de relleno para llevar a cabo estas operaciones de adsorción, desadsorción, siguiendo métodos de cálculo similares a los descritos en apartados anteriores.

10.4. Grandes adsorbedores (*hypersorbers*)

Con este nombre se conocen los adsorbedores de lecho móvil con un sector de adsorción y otro de desadsorción. En la Figura 10.3 se representa de forma esquemática un gran adsorbedor de lecho móvil que dispone de un sector de adsorción, otro de agotamiento y el correspondiente de desadsorción. El enfriamiento se verifica en cabeza, que es por donde sale el gas de purga, mientras que el calentamiento se realiza con parte del producto de fondo. El vapor se inyecta por la parte inferior del sector de desadsorción, dentro de la columna, y el sólido adsorbente saliente del fondo se elutria para poder ser utilizado nuevamente en cabeza. El alimento gaseoso se introduce en la columna entre los sectores de adsorción y de agotamiento.

Es evidente que el diseño de estos tipos de aparatos hay que hacerlo por sectores siguiendo el camino trazado hasta este momento, es decir representando para cada uno de ellos las líneas de equilibrio, de operación y de unión en un diagrama de distribución, que podrá utilizarse para

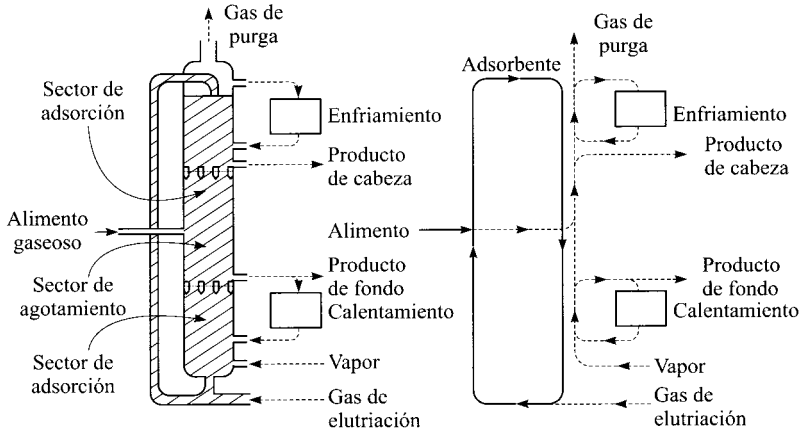


Figura 10.3. Representación esquematizada de un gran adsorbedor de lecho móvil, *hypersorber*, con sectores de adsorción y de desadsorción.

poder determinar los números de unidades de transferencia correspondientes, teniendo en cuenta las expresiones de los mismos en las Ecuaciones de diseño [10.11] y [10.13] si el alimento es gaseoso, y las [10.12] y [10.14], si el alimento es líquido.

EJEMPLO 10.1.

Se desea diseñar una unidad de adsorción para secar aire utilizando gel de sílice en granos. Se considera que es factible el diseño de un lecho móvil en el que los granos de gel caigan desde la parte superior de la columna cilíndrica con flujo en pistón, mientras que el aire a secar fluya en contracorriente hacia arriba.

El aire entra en la columna con una velocidad másica de 0,129 kg aire seco/($m^2 \cdot s$) y una humedad absoluta de 0,002 kg agua/kg aire seco, saliendo de la misma con la humedad absoluta de 0,0001 kg agua/kg aire seco.

Experimentos realizados con el mismo sistema permitieron encontrar:

— Que el coeficiente volumétrico global de transferencia de materia referido a la fase gaseosa, $K_G a$, tiene un valor aproximadamente constante de 7,64 kg/($m^3 \cdot s \cdot atm$).

— Que el coeficiente volumétrico individual de transferencia de materia referido a la fase sólida, tiene un valor, también aproximadamente constante, de 0,964 kg/($m^3 \cdot s \cdot atm$).

— Que las condiciones extremas que representan al sistema son las de equilibrio representadas por las coordenadas:

$$\left.\begin{matrix}\text{Condición de sólido}\\ \text{completamente seco}\end{matrix}\right\}: (Y_0 = 0 \quad , \quad X_0 = 0)$$

$$\left.\begin{matrix}\text{Condición de sólido}\\ \text{completamente humedecido}\end{matrix}\right\}:$$

$$\left(Y_0 = 0{,}00267 \frac{\text{kg agua}}{\text{kg aire seco}}, X_0 = 0{,}084 \frac{\text{kg agua}}{\text{kg aire seco}}\right)$$

Se pide calcular:

— Altura de la unidad de transferencia de materia referida a la fase gaseosa como un todo.

— Número de unidades de transferencia de materia referida a la fase gaseosa como un todo.

— Altura de la columna.

— Velocidad másica de circulación del gel de sílice en el lecho sobre base seca.

— Ecuación de la línea de operación.

— Coeficiente individual de transferencia de materia referido a la fase gaseosa.

Los datos de equilibrio para el sistema están expresados como:

$Y\left[\frac{\text{kg agua}}{\text{kg aire seco}}\right]$ en fase gaseosa frente a $X\left[\frac{\text{kg agua}}{\text{kg gel seco}}\right]$ en la fase sólida, a la presión de 1 atm, se dan en la Figura 1 siguiente:

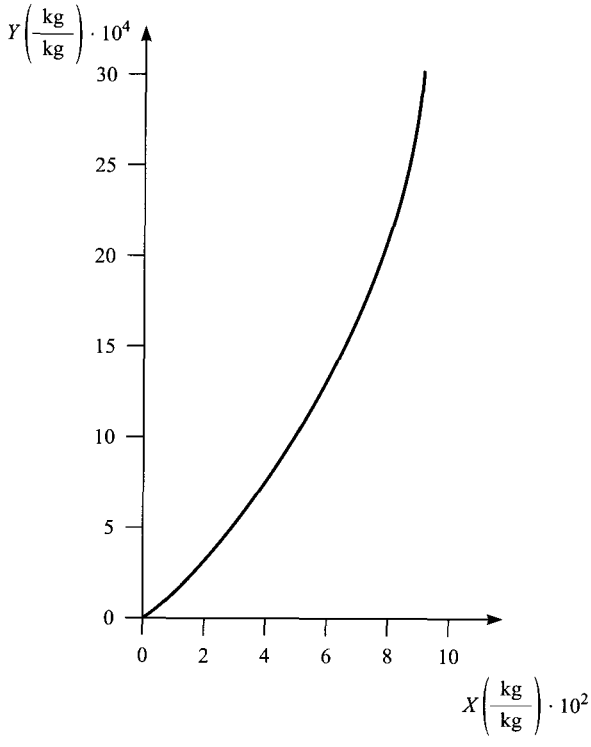


Figura 1. Concentración de agua en fase gaseosa, *Y*, frente a concentración de agua en el adsorbente, *X*.

Solución:

$$Y_2 = \mathcal{H}_2 = 0{,}0001 \frac{\text{kg agua}}{\text{kg aire seco}}$$

$L_1 \{ L' \; X_1$

(2)

(1)

$$V' = 0{,}129 \frac{\text{kg aire seco}}{m^2 \cdot s}$$

$L_1 \{ L' \; X_1$

$$Y_1 = \mathcal{H}_1 = 0{,}0024 \frac{\text{kg agua}}{\text{kg aire seco}}$$

Condiciones extremas de operación:

$(Y_0 = 0,\ X_0 = 0)$

$(Y_0 = 0{,}00767,\ X_0 = 0{,}084)$

Condiciones reales de operación:

$Y_1 = 0{,}0024$

$Y_2 = 0{,}0001$

Representación gráfica de la línea de operación:

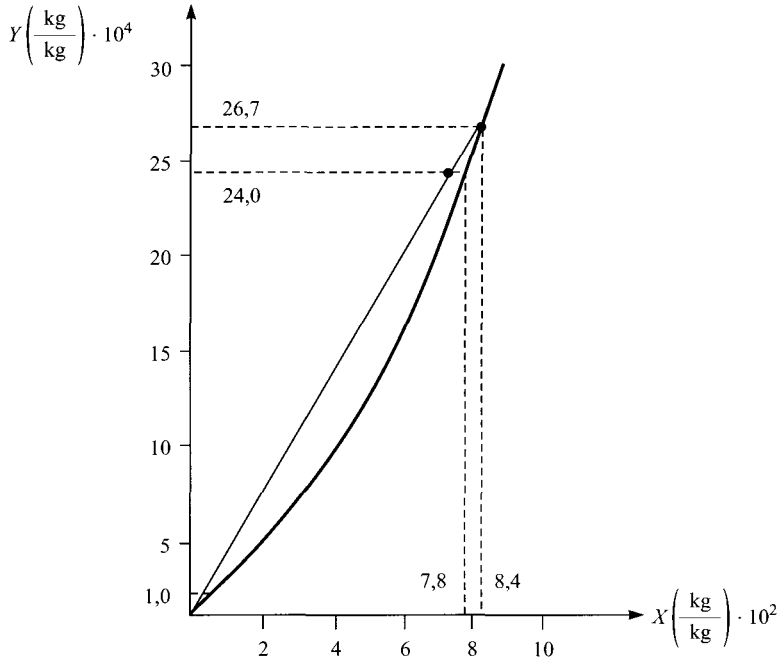
Sobre la figura en que se encuentra la línea de equilibrio se representan los puntos:

$$(Y_0 = 0, \quad X_0 = 0) \quad ; \quad (Y_0 = 0{,}00767,\ X_0 = 0{,}084)$$

que se unen mediante una línea recta. La recta de operación real será la correspondiente al tramo interceptado por la anterior recta y las paralelas al eje de abcisas con las cotas:

$$Y_2 = \mathcal{H}_2 = 0{,}0001$$

$$Y_1 = \mathcal{H}_1 = 0{,}0024$$



Pendiente de la línea de operación:

$$\frac{0{,}00267}{0{,}084} = m' = 0{,}0318$$

Cálculo de la altura de la unidad de transferencia:

$$N(aS\,dh) = K_G aP\left(\frac{Y}{1+Y} - \frac{Y_0}{1+Y_0}\right)S\,dh = -V'\,dY$$

$$h = \frac{\dfrac{V'}{S}}{K_G aP}\int_{Y_2}^{Y_1}\frac{(1+Y)(1+Y_0)}{Y-Y_0}\,dY$$

Puesto que $1 \gg Y$ y $1 \gg Y_0$:

$$h = \frac{\dfrac{V'}{S}}{K_G aP}\int_{Y_2}^{Y_1}\frac{1}{Y-Y_0}\,dY = H_{\text{U.D.T}}\cdot N_{\text{U.D.T}}$$

1)

$$H_{\text{U.D.T.}} = \frac{\dfrac{V'}{S}}{K_G a P} = \frac{0{,}129 \text{ kg aire seco/(m}^2 \cdot \text{s)}}{7{,}64 \text{ kg agua/(m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{atm)}} \cdot \frac{1}{1 \text{ atm}} = 0{,}0169 \text{ m}$$

2)

$$N_{\text{U.D.T.}} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_0} = \int_{0{,}0001}^{0{,}0024} \frac{dY}{Y - Y_0}$$

Que se resolverá mediante integración gráfica representando $1/(Y - Y_0)$ frente a Y.

El procedimiento a seguir es el siguiente:

Para cada Y, de la línea de operación entre $Y_1 = 0{,}0024$, e $Y_2 = 0{,}0001$ se traza una vertical desde la línea de operación hasta la línea de equilibrio, cuyo valor leído en el eje de ordenadas nos dará Y_0, tal como se indica en la Figura 2.

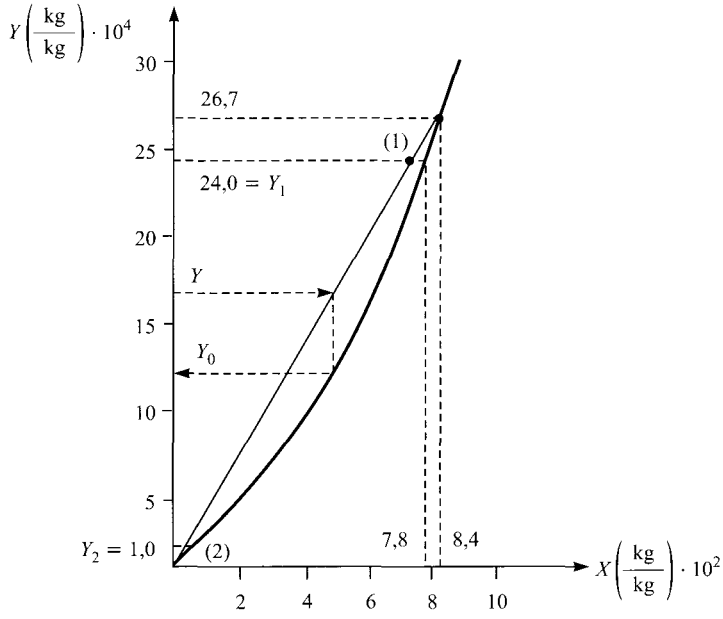


Figura 2

El área bajo la curva $1/(Y - Y_0)$ frente a Y entre $Y_1 = 0{,}0026$ e $Y_2 = 0{,}0001$, resulta ser: 10,95.

$$N_{\text{U.D.T.}} = 10{,}95$$

3)

$$h = H_{\text{U.D.T.}} \cdot N_{\text{U.D.T.}} = (0{,}0169 \text{ m})(10{,}95) = 0{,}185 \text{ m}$$

Cálculo analítico de la línea de operación:

$$V'(Y_1 - Y_2) = L'(X_1 - X_2) \quad \therefore \quad 0{,}129(0{,}00267 - 0) = L'(0{,}0084 - 0) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L' = \frac{(0{,}129)(0{,}00267)}{(0{,}084)} = 4{,}11 \cdot 10^{-3} \text{ kg adsorbente/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$V'(Y_1 - Y_2) = L'(X_1 - X_2) \quad \therefore \quad Y = \frac{L'}{V'} X + \left[Y_2 - \frac{L'}{V'} X_2 \right]$$

$$\frac{L'}{V'} = \frac{4{,}11 \cdot 10^{-3}}{0{,}129} = 0{,}0318$$

$$Y_2 - \frac{L'}{V'} X_2 = 0{,}00267 - (0{,}0318)(0{,}084) = 0{,}00267 - 0{,}00267 = 0$$

$$Y = 0{,}0318X$$

Aunque sólo tiene validez real en el intervalo comprendido entre $Y_1 = 0{,}0024$ e $Y_2 = 0{,}0001$:

$$Y = 0{,}0318X + [0{,}0001 - (0{,}0318)(0{,}0078)] = 0{,}0318X + 0 = 0{,}0318X$$

Cálculo del coeficiente individual de transferencia de materia referido a la fase gaseosa supuesto que el correspondiente para la fase sólida toma un valor de 0,964 kg/(m^3 · s · atm).

Aplicamos la relación:

$$\frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_G a} + \frac{m'}{k_L a} \quad \therefore \quad \frac{1}{7{,}64} = \frac{1}{k_G a} + \frac{m'}{0{,}964}$$

donde m' es la pendiente en cada punto de la línea de equilibrio. Puesto que esta línea es poco curvada, podemos hacer la suposición de que coincide con la pendiente de la línea de operación por lo que su valor será: $m' = 0{,}0318$.

Así se tendrá:

$$\frac{1}{7{,}64} = \frac{1}{k_G a} + \frac{0{,}0318}{0{,}964} \quad \therefore \quad k_G a = 10{,}21 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$$

11 Cascada de etapas de equilibrio. Variables de diseño

11.1. Introducción

11.2. Elementos individuales
- 11.2.1. Etapa de equilibrio
- 11.2.2. Sector de *N* etapas de equilibrio en serie
- 11.2.3. Etapa de equilibrio de alimentación
- 11.2.4. Etapa de equilibrio de extracción de producto
- 11.2.5. Condensador y caldera parciales
- 11.2.6. Condensador y caldera totales
- 11.2.7. Concentrador

11.3. Cascadas de etapas de equilibrio integradas por *U* elementos
- 11.3.1 .Cascada de etapas de equilibrio donde llevar a cabo las operaciones de
  Extracción sin reflujo
  Lixiviación
  Absorción
  Adsorción
- 11.3.2. Cascada de etapas de equilibrio para la operación de rectificación con caldera y condensador parciales
- 11.3.3. Cascada de etapas de equilibrio para la operación de rectificación con caldera parcial y condensador total
- 11.3.4. Cascada de etapas para la operación de extracción con reflujo
- 11.3.5. Cascada de etapas de equilibrio complejas

11.1. Introducción

Las cascadas de etapas de equilibrio están integradas por diversos elementos:

— Etapas de contacto ordinarias.
— Etapas de contacto de alimentación.
— Etapas de contacto de extracción de producto.
— Condensadores.
— Concentradores.
— Calderas.

Las mismas implican variables:

— De construcción: Número y dimensiones características de los elementos de cada sector de la cascada.
— Independientes intensivas: Concentraciones de los componentes, temperatura y presión de cada una da las corrientes de las cascadas.
— Independientes extensivas: Caudales de cada una de las corrientes de las cascadas.

Todas las variables están relacionadas por:

— Leyes de equilibrio.
— Leyes de conservación de: Materia, cantidad de movimiento y energía.
— Por el hecho de que las variables independientes intensivas y extensivas, que conectan con los elementos contiguos son comunes.

Las condiciones impuestas por las indicadas leyes conducen a un determinado número de ecuaciones independientes menor que el de variables independientes de la cascada.

Para que resulte posible el diseño y la optimización de la cascada habrá que fijar a priori:

— Las variables de diseño (diferencia entre el número total de variables independientes de la cascada y el número de ecuaciones independientes que las ligan), con lo que se tendrá un sistema con igual número de ecuaciones que de incógnitas.

— Las variables de estado, a cuyos valores se llega por resolución del mismo.

El programa de cálculo que lo consiga deberá incluir:

— Todos los valores de las variables de diseño.
— Y un método lógico de repetición de tanteos.

Utilizaremos la siguiente nomenclatura:

V_D = Variables de diseño.

V = Número total de variables independientes de todas las corrientes que entren o salgan del elemento.

V_I = Número de variables intensivas incluidas en V.

V_E = Número de variables extensivas incluidas en V.

E = Número total de ecuaciones independientes que relacionan la V variables.

E_I = Número total de ecuaciones independientes que relacionan las V variables intensivas, incluidas en E.

E_E = Número total de ecuaciones independientes que relacionan las variables extensivas, pudiendo implicar también variables intensivas incluidas en E.

Tenemos así:

$$V_D = V - E = (V_I + V_E) - (E_I + E_E) = (V_I - E_I) + V_E - E_E \qquad [11.1]$$

Por otra parte asumiremos de partida que:

$$\left\{\begin{array}{c}\text{Corriente} \\ \text{(entrante o saliente)}\end{array}\right\} \equiv \text{Sistema en equilibrio mono o bifásico}$$

$$\left\{\begin{array}{c}\text{Corriente} \\ \text{aislada}\end{array}\right\} \equiv \text{Sistema monofásico en equilibrio}$$

$$\left\{\begin{array}{c}\text{Cada dos corrientes de fases} \\ \text{distintas que abandonan} \\ \text{un elemento de equilibrio}\end{array}\right\} \equiv \text{Sistema bifásico}$$

Por otra parte, según la ley de fases:

$$L = (C + 2) - F \qquad [11.2]$$

donde:

L = Número de variables intensivas independientes o libertades de un sistema en equilibrio.

$(C + 2)$ = Número total de variables intensivas.

F = Número de ecuaciones independientes que las ligan.

C = Número de componentes.

Por consiguiente, podemos escribir la siguiente ecuación:

$$V_I - E_I = \sum L = V_{LF} \qquad [11.3]$$

donde:

V_{LF} = Número total de variables independientes del elemento, calculable mediante la ley de fases.

De [11.1] y [11.3]:

$$V_D = V_{LF} + V_E - E_E \qquad [11.4]$$

Ecuación aplicable a todos los elementos de la cascada de etapas de contacto evaluando por separado cada uno de sus tres términos.

Considerando una cascada integrada por U elementos, el número de corrientes comunes de elementos contiguos será:

$$2(U - 1)$$

que al tener como características $(C + 1)$ variables intesivas independientes:

$C - 1$, concentraciones
1, temperatura
1, presión
y 1, variable extensiva independiente (1 caudal)

supone un total de:

$(C + 2)$ variables independientes

por cada una de ellas, que serían consideradas por duplicado si se suman las variables de diseño V_D, Ecuación [11.4], correspondientes a todos los elementos de la cascada aisladamente considerados.

Por consiguiente, teniendo presentes todas las posibles variables de construcción, V_C de la cascada global (número de etapas de los sectores M y N, etc.), se tendrá:

$$V_{D_{\text{cascada}}} = \sum_{U} (V_D)_U - 2(U - 1)(C + 2) + V_C \qquad [11.5]$$

Expresión que nos permite calcular el número de variables de diseño de la cascada.

11.2. Elementos individuales

11.2.1. Etapa de equilibrio

En la Figura 11.1 se representa, de forma esquemática, una etapa de equilibrio, p, a la que entran las corrientes L_{p+1} y V_{p-1} y salen las correspondientes V_p y L_p en equilibrio. El posible calor intercambiado con los alrededores se representa por su caudal Q_p.

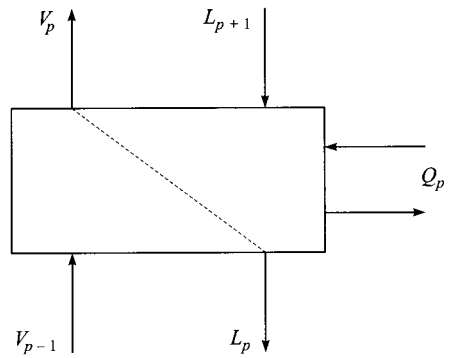


Figura 11.1. Representación esquemática de una etapa de equilibrio genérica p.

Para encontrar el número de variables de diseño V_D, de la etapa de equilibrio, hemos de determinar los valores de las variables V_{LF} y V_E, así como también el de ecuaciones E_E. Así tenemos:

V_{LF}:

Pueden considerarse 3 sistemas de equilibrio:

— 2 monofásicos con C componentes correspondientes a las corrientes L_{p+1} y V_{p-1}, que entran, con $(C + 1)$ libertades en cada uno.
— 1 bifásico con C componentes correspondientes a las corrientes L_p y V_p, que en equilibrio salen, con C libertades.

[11.3] → $$V_{LF} = 2(C + 1) + C = 3C + 2 \qquad [11.6]$$

V_E:

— 4 corrientes de materia.
— 1 corriente de calor.

Por lo que se tiene:

$$V_E = 5 \qquad [11.7]$$

E_E:

— C, ecuaciones de balance de componentes.
— 1, ecuación de balance entálpico.
— 1, ecuación de balance de cantidad de movimiento o de fuerzas de presión entre las dos fases.

Por lo que resulta:

$$E_E = C + 1 + 1 = C + 2 \qquad [11.8]$$

V_D:

De las Ecuaciones [11.4], [11.6], [11.7] y [11.8] se tiene:

$$V_{D_{\text{etapa de equilibrio}}} = [3C + 2] + 5 - [C + 2] = 2C + 5 \qquad [11.9]$$

Si la etapa de equilibrio es adiabática, $Q = 0$, el número de variables extensivas disminuye en una unidad, resultando:

$$[11.9] \rightarrow \qquad V_{D_{\text{etapa de equilibrio adiabática}}} = [3C + 2] + 4 - [C + 2] = 2C + 4 \qquad [11.10]$$

11.2.2. Sector de *N* etapas de equilibrio en serie

En la Figura 11.2 se representa de forma esquemática un sector de N etapas de equilibrio en serie. Se utilizará la siguiente nomenclatura:

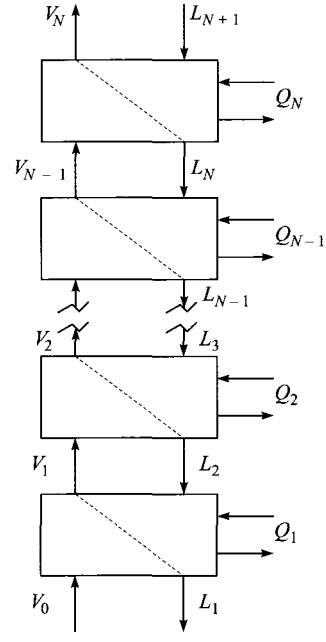


Figura 11.2. Representación esquemática de un sector de N etapas de equilibrio en serie.

L_{N+1}, L_N, L_{N-1}, ..., L_3, L_2: Caudales de las corrientes representativas de una fase, entrantes en las etapas N, $N - 1$ ... 2 y 1 respectivamente.

L_1: Caudal de la corriente saliente de la etapa 1.

V_0, V_1 ... V_{N-1}: Caudales de las corrientes representativas de otra fase, entrantes en las etapas 1, 2 ... $N - 1$ y N, respectivamente.

V_N: Caudal de la corriente saliente de la etapa N.

Q_1, Q_2 ... Q_{N-1}, Q_N: Caudales de calor intercambiado con los alrededores por las etapas 1, 2, ... $N - 1$ y N, respectivamente.

Para encontrar el número de variables de diseño del sector de N etapas de equilibrio en serie, hemos de determinar el valor de la variable V_C, así como también considerar que el sector está constituido por N etapas de equilibrio cuyas variables de diseño se conocen, quedando pues:

V_C:

N constituye una variable de construcción global, por lo que resulta:

$$V_C = 1 \qquad [11.11]$$

V_D:

[11.5], [11.9] *y* [11.11] →

$$V_{D_{\text{sector de } N \text{ etapas de equilibrio}}} = N(2C + 5) - 2(N - 1)(C + 2) + 1 = 2C + N + 5 \qquad [11.12]$$

Si se especificase «a priori» N, al ser $V_C = 0$:

$$V_{D_{\text{sector de etapas de equilibrio, } N, \text{ especificado}}} = 2C + N + 4 \qquad [11.13]$$

Si las etapas de equilibrio son adiabáticas, $Q_i = 0$, entonces el número de variables intensivas disminuye en N:

$$V_{D_{\text{sector de } N \text{ etapas de equilibrio adiabáticas}}} = 2C + 5 \qquad [11.14]$$

$$V_{D_{\text{sector de } N \text{ etapas de equilibrio adiabáticas, } N, \text{ especificado}}} = 2C + 4 \qquad [11.15]$$

Sector de etapas de equilibrio adiabáticas, con presión p_N fija:

— Variables intensivas: $(N - 1)$.
— Ecuaciones de conservación de cantidad de movimiento: N.
— Sumar: $+N - (N - 1)$.

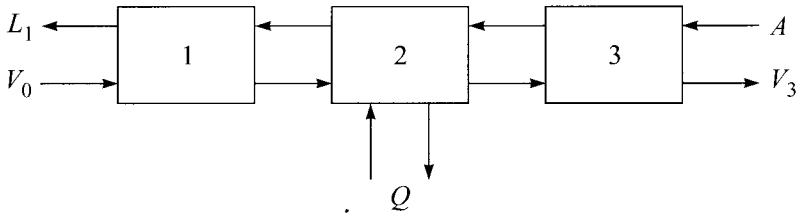
quedando por consiguiente:

[11.14] →
$$V_{D_{\text{sector de } N \text{ etapas de equilibrio adiabáticas 1 presión controlante}}} = 2C + 6 \qquad [11.16]$$

[11.15] →
$$V_{D_{\text{sector de } N \text{ etapas de equilibrio, } N \text{ especificada, adiabáticas 1 presión controlante}}} = 2C + 5 \qquad [11.17]$$

EJEMPLO 11.1.

Calcular el número de variables de diseño de una cascada de tres etapas de contacto de equilibrio como la del esquema, con las etapas 1 y 3 adiabáticas y la 2 no adiabática.



Solución:

[11.10] → $$V_{D_{\text{etapas de equilibrio adiabática}}} = 2C + 4 \quad (1)$$

[11.9] → $$V_{D_{\text{etapa de equilibrio}}} = 2C + 5 \quad (2)$$

Número de variables de diseño:

[11.5] con (1) y (2):

$$V_{D_{\text{cascada}}} = \{2(2C + 4) + (C + 5)\} - \{2(3 - 1)(C + 2)\} = 2C + 5$$

EJEMPLO 11.2.

Repetir el ejemplo anterior, considerando que las etapas de contacto son reales y de igual eficacia.

Solución:

[11.4] → $$V_D = V_{LF} + V_E - E_E \quad (1)$$

V_{LF}:

— 4 sistemas de equilibrio monofásicos con C componentes:

[11.2] → $$L = (C + 2) - 1 = C + 1$$

$$V_{LF} = 4(C + 1) = 4C + 4 \quad (2)$$

V_E:

5 corrientes:

— Cuatro caudales de materia + 1 caudal de calor.
— Superficie interfacial específica

$$V_E = 5 + 1 = 6 \quad (3)$$

E_E:

Por tratarse de un sistema cinético (no de equilibrio), las variables extensivas estarán ligadas por:

— Ecuaciones de conservación:
  C, de los distintos componentes
  1 de entalpía
  1 de cantidad de movimiento

— Ecuaciones de transporte de dichas propiedades:
  C, de los distintos componentes
  1 de entalpía
  1 de cantidad de movimiento

$$E_E = (C + 1 + 1) + (C + 1 + 1) = 2C + 4 \tag{4}$$

De (1), (2), (3) y (4):

$$V_{D_{\text{etapa real no adiabática}}} = (4C + 4) + 6 - (2C + 4) = 2C + 6 \tag{5}$$

Etapa de contacto real adiabática, $Q = 0$:

$$V_{D_{\text{etapa real adiabática}}} = (4C + 4) + 5 - (2C + 4) = 2C + 6 \tag{6}$$

Número de variables de diseño de la cascada formada por 3 etapas de contacto reales, de las cuales, 2 son adiabáticas y la restante no adiabática, se calcula a partir de (5), con los valores de las nuevas ecuaciones (5) y (6):

$$V_{D_{\text{cascada de 3 etapas de eficacia distinta}}} = \{2(2C + 5) + (2C + 6)\} - \{2(3 - 1)(C + 2)\} = 2C + 8 \tag{7}$$

Si tienen todas las etapas la misma eficacia, habrá que restar 2:

$$V_{D_{\text{cascada de 3 etapas de igual eficacia}}} = 2C + 6 \tag{8}$$

11.2.3. Etapa de equilibrio de alimentación

En la Figura 11.3 se representa, de forma esquemática, una etapa de equilibrio de alimentación, a la que entran las corrientes L_{a+1} y V_{a-1}, así como la correspondiente de alimentación A, y salen las corrientes L_a y V_a en equilibrio. El posible calor intercambiado con los alrededores se representa por su caudal Q_a.

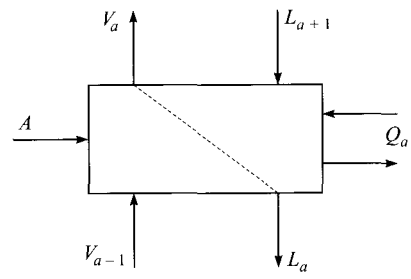


Figura 11.3. Representación esquemática de una etapa de equilibrio de alimentación.

Análogamente operamos como en los casos anteriores:

V_{LF}:

3 sistemas de equilibrio monofásicos:

— Con C componentes correspondientes a las corriente: A, L_{a+1} y V_{a-1}.

[11.2] → ($C + 1$) libertades en cada uno

1 sistema de equilibrio bifásico:

— Con C componentes correspondientes a las corrientes L_a y V_a.

[11.2] → C libertades

[11.3] → $$V_{LF} = 3(C + 1) + C = 4C + 3 \qquad [11.18]$$

V_E:

5 corrientes de materia
1 corriente de calor

$$V_E = 6 \qquad [11.19]$$

E_E:

Las ecuaciones que ligan a las variables extensivas, son las mismas que las indicadas para el caso de la etapa de equilibrio:

$$E_E = C + 1 + 1 = C + 2 \qquad [11.8]$$

V_D:

De las Ecuaciones: [11.1], [11.18], [11.19] y [11.8]:

$$V_{D_{\text{etapa de equilibrio de alimentación}}} = (4C + 3) + 6 - (C + 2) = 3C + 7 \qquad [11.20]$$

Si la etapa de alimentación es adiabática, $Q = 0$, al disminuir en 1 unidad el número de variables extensivas:

$$V_{D_{\text{etapa de equilibrio de alimentación adiabática}}} = (4C + 3) + 5 - (C + 2) = 3C + 6 \qquad [11.21]$$

11.2.4. Etapa de equilibrio de extracción de producto

En la Figura 11.4 se representa de forma esquemática una etapa de equilibrio de extracción de producto, a la que entran las corrientes L_{S+1} y V_{S-1} y salen las L_S y V_S de equilibrio, así como la S de extracción de producto líquido, vapor, o mezcla líquido-vapor. El posible calor intercambiado con los alrededores se representa por su caudal Q.

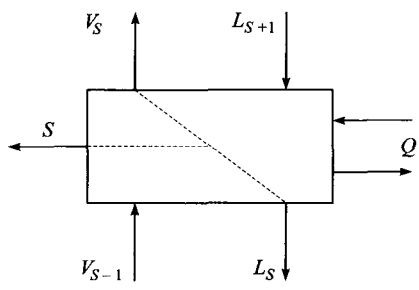


Figura 11.4. Representación esquemática de una etapa de equilibrio de extracción de producto.

Operamos de forma análoga a como lo hicimos en casos anteriores:

S es parte de una de las corrientes L_S y V_S y que en equilibrio abandonan s.

Se restan $(C + 1)$ ecuaciones que condicionan la igualdad de las variables intensivas: Concentraciones, temperatura y presión de las corrientes S y L_S o V_S:

$$V_{D_{\text{etapa de equilibrio de extracción de producto}}} = 3C + 7 - (C + 1) = 2C + 6 \qquad [11.22]$$

$$V_{D_{\text{etapa de equilibrio de extracción de producto adiabática}}} = 2C + 5 \qquad [11.23]$$

EJEMPLO 11.3.

En una etapa de equilibrio con tres corrientes materiales A, D y R, de tres componentes (a, b, c) y una de energía Q, como la de la Figura 1:

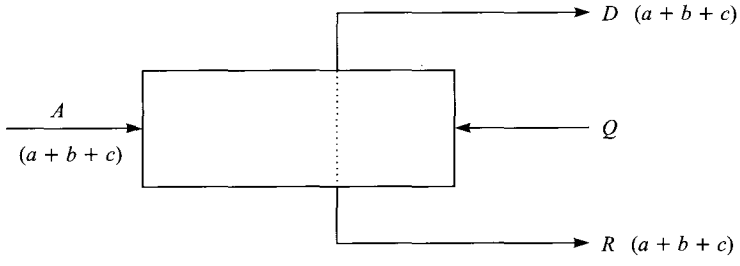


Figura 1

a) Calcular el número de variables de diseño.
b) Indicar qué proceso real puede responder al esquema.
c) De las variables de diseño calculadas habitualmente, ¿cuáles serían las fijas y cuáles convendría escoger como libres?

Solución:

a)

[11.4] → $$V_D = V_{LF} + V_E - E_E \qquad (1)$$

V_{LF}:

1 sistema de equilibrio monofásico constituido por la corriente A.
1 sistema de equilibrio bifásico constituido por las corrientes D y R.

[11.2] → $$L = (3 + 2 - 1) = 4$$

[11.2] → $$L = (3 + 2 - 2) = 3 \quad \therefore \quad V_{LF} = 4 + 3 = 7 \qquad (2)$$

V_E:

$$4 \text{ corrientes} \rightarrow V_E = 4 \qquad (3)$$

E_E:

Al ser 3 los componentes del sistema:

[11.8] → $$E_E = 3 + 1 + 1 = 5 \qquad (4)$$

Por consiguiente, de (1), (2), (3) y (4):

$$V_D = 7 + 4 - 5 = 6$$

b) Una destilación continua de equilibrio de una corriente líquida A, con aporte de una corriente de calor Q, para dar una corriente de vapor D, y otra líquida, R, en equilibrio.

c) Ordinariamente serían variables de diseño:

Fijas: 4

1 caudal de A, 2 fracciones molares de a y b en A, y 1 temperatura en A.

Libres: 2

1 caudal de D o de R.

1 temperatura de la destilación de equilibrio.

11.2.5. Condensador y caldera parciales

En la Figura 11.5 se representa de forma esquemática: a) un condensador parcial y b) una caldera parcial. En el condensador parcial, la corriente de vapor entrante V_{M+N} al eliminar de la misma el caudal de calor Q_D, mediante un refrigerante, se escinde en dos corrientes, una líquida L_D, que como reflujo se introduce de nuevo en la columna y otra vapor D que se extrae como producto destilado de la columna. En la caldera parcial la corriente líquida entrante L_1 recibe el caudal de calor suministrado a la misma Q_R y se escinde en dos corrientes: la R, líquida que se extrae de la columna como corriente residual o residuo y la corriente de vapor V_R que se introduce de nuevo en la columna.

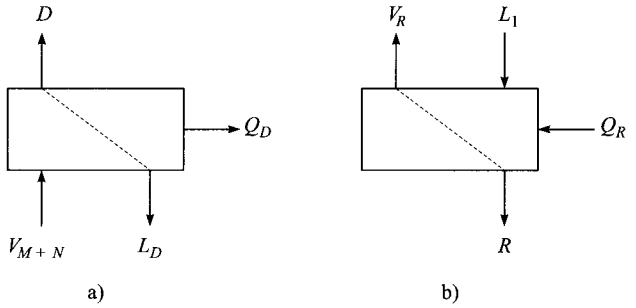


Figura 11.5. Representación esquemática de: a) un condensador parcial; b) una caldera parcial.

Operando de forma análoga a como se hizo en casos anteriores:

V_{LF}:

1 sistema de equilibrio monofásico, con C componentes, correspondientes a la corriente V_{M+N} o a la L_1

[11.2] → $(C + 1)$ libertades

1 sistema bifásico con C componentes, correspondientes a las corrientes D y L_D, o R y V_R

[11.2] → C libertades

$$V_{LF} = (C + 1) + C = 2C + 1 \qquad [11.24]$$

V_E:

3 corrientes de materia: 3 caudales
1 corriente de calor: 1 caudal

$$V_E = 4 \qquad [11.25]$$

E_E:

Como en casos anteriores:

$$E_E = C + 1 + 1 = C + 2 \qquad [11.8]$$

V_D:

De [11.4], [11.24], [11.25] y [11.8]:

$$V_{D_{\text{condensador parcial o caldera parcial}}} = (2C + 1) + 4 - (C + 2) = C + 3 \qquad [11.26]$$

11.2.6. Condensador y caldera totales

En la Figura 11.6 se representa de forma esquemática: a) un condensador total y b) una caldera total. En el condensador total, la corriente de vapor entrante V_{M+N}, al eliminar de la misma el caudal de calor Q_D, mediante un refrigerante, se escinde en dos corrientes, ambas líquidas, la L_D que como reflujo se introduce de nuevo en la columna y la destilado D, que se extrae como producto de cabeza de la columna. En la caldera total la corriente líquida L_1 entrante a la misma recibe el caudal de calor suministrado, Q_R, y se escinde en dos corrientes: la R, vapor que se extrae como corriente residual o residuo y la V_R también de vapor que se introduce de nuevo en la columna.

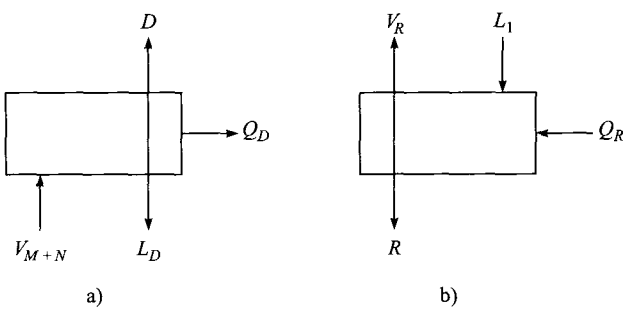


Figura 11.6. Representación esquemática de: a) un condensador total y b) una caldera total.

Operando de forma análoga a como se hizo en casos anteriores:

V_{LF}:

2 sistemas de equilibrio monofásicos con C componentes, correspondientes a las corrientes (V_{M+N} o L_1), o {(D y L_D) o (R y V_R)}

[11.2] → ($C + 1$) libertades para cada uno

$$V_{LF} = 2(C + 1) = 2C + 2 \qquad [11.27]$$

V_E:

3 corrientes de materia: 3 caudales
1 corriente de calor: 1 caudal

$$V_E = 4$$

E_E:

Como en casos anteriores:

$$E_E = C + 1 + 1 = C + 2 \qquad [11.8]$$

De [11.4], [11.27], [11.25] y [11.8]:

$$V_{D_{\text{condensador total o caldera total}}} = (2C + 2) + 4 - (C + 2) = C + 4 \qquad [11.28]$$

11.2.7. Concentrador

En la Figura 11.7 se representa de forma esquemática un concentrador. La corriente V_{M+N} entrante a la unidad de concentración recibe el caudal de calor suministrado, Q, separándose la corriente de disolvente S_E, introduciéndose en la columna, la corriente L_E de extracto, como reflujo y saliendo de la unidad, la corriente E de extracto, como producto.

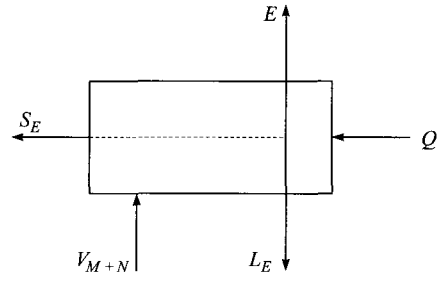


Figura 11.7. Representación esquemática de un concentrador.

Operando de forma análoga a como se hizo en casos anteriores:

V_{LF}:

1 sistema de equilibrio monofásico con C componentes correspondientes a la corriente V_{M+N}

[11.2] → $(C + 1)$ libertades

1 sistema de equilibrio bifásico con C componentes correspondientes a las corrientes E, L_E y S_E, proporcionando C libertades

$$V_{LF} = (C + 1) + C = 2C + 1 \qquad [11.24]$$

V_E:

4 corrientes de materia: 4 caudales
1 corriente de calor: 1 caudal

$$V_E = 5 \qquad [11.7]$$

E_E:

Como en casos anteriores:

$$E_E = C + 1 + 1 = C + 2 \qquad [11.8]$$

V_D:

De las Ecuaciones: [4], [24], [7] y [8]:

$$V_{D_{\text{concentrador}}} = (2C + 1) + 5 - (C + 2) = C + 4 \qquad [11.29]$$

11.3. Cascada de etapas integradas por *U* elementos

Cuando la cascada de etapas está integrada por U elementos, como quedó dicho en el Apartado 11.1:

$$V_{D_{\text{cascada}}} = \sum_{U} (V_D)_U - 2(U-1)(C+2) + V_C \qquad [11.5]$$

Las variables de diseño de la cascada, $V_{D\,\text{cascada}}$ se agruparán según sean consideradas como variables de diseño fijas, o como variables de diseño libres. Así tenemos:

— Variables de diseño fijas:
- Composición, temperatura, presión y caudal de corriente alimento.
- A veces, otra de las implicadas.
- Corriente de disolvente de absorción y extracción.
- Corriente de adsorbente.
- Etcétera.

—Variables de diseño libres:
- Las restantes.

11.3.1. Cascada de etapas de equilibrio donde llevar a cabo las operaciones de extracción sin reflujo, lixiviación, absorción y adsorción

En la Figura 11.8 se representa de forma esquemática una cascada de etapas de equilibrio donde llevar a cabo las operaciones de extracción sin reflujo, lixiviación, absorción y adsorción.

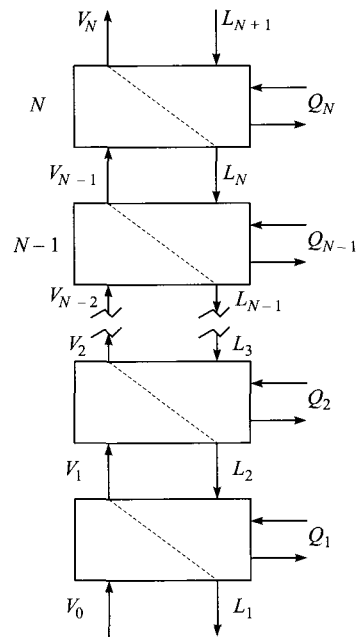


Figura 11.8. Representación esquemática de una cascada de etapas de equilibrio donde llevar a cabo las operaciones de extracción sin reflujo, lixiviación, absorción y adsorción.

Operando en forma análoga a como se hizo en los casos anteriores:

$$V_{D_{\text{sector de } N \text{ etapas de equilibrio}}} = N(2C + 5) - 2(N - 1)(C + 2) + 1 = 2C + N + 5 \quad [11.12]$$

$$V_{D_{\text{sector de equilibrio, } N \text{ especificado}}} = 2C + N + 4 \quad [11.13]$$

$$V_{D_{\text{sector de } N \text{ etapas de equilibrio adiabáticas}}} = 2C + 5 \quad [11.14]$$

$$V_{D_{\text{sector de etapas de equilibrio adiabáticas, } N \text{ especificado}}} = 2C + 4 \quad [11.15]$$

$$V_{D_{\text{sector de } N \text{ etapas de equilibrio adiabáticas, 1 presión controlante}}} = 2C + 6 \quad [11.16]$$

$$V_{D_{\text{sector de etapas de equilibrio, } N \text{ especificado, adiabáticas, 1 presión controlante}}} = 2C + 5 \quad [11.17]$$

Consideremos el caso particular siguiente de una cascada adiabática con una presión controlante. El número de variables de diseño será $2C + 6$.

— Variables de diseño fijas:
- $(C + 2)$ (composición, temperatura, presión y caudal corriente alimento).
- 1 presión controlante.
- $(C + 1)$ (composición, temperatura y caudal de disolvente o adsorbente).

— Total variables de diseño fijas: $2C + 4$

— Variables de diseño libres: 2, que se eligen de:
- Número de etapas N.
- Alguna concentración.
- La temperatura y el caudal de la corriente V_N o de la L_1.
- Etcétera.

11.3.2. Cascada de etapas de equilibrio para la operación de rectificación con caldera y condensador parciales

En la Figura 11.9 se representa de forma esquemática una cascada de etapas de equilibrio donde llevar a cabo la operación de rectificación con caldera y condensador parciales.

En cada unidad se ha representado entre corchetes, el número de la ecuación que nos calcula las variables de diseño para la misma.

Operando de forma análoga a como se hizo en los casos anteriores:

$$[11.12] \rightarrow \quad V_{D_{\text{sector de } N \text{ etapas de equilibrio}}} = 2C + N + 5$$

$$[11.20] \rightarrow \quad V_{D_{\text{etapa de equilibrio de alimentación}}} = (4C + 3) + 6 - (C + 2) = 3C + 7$$

$$[11.26] \rightarrow \quad V_{D_{\text{condensador parcial o caldera parcial}}} = (2C + 1) + 4 - (C + 2) = C + 3$$

$$[11.5] \rightarrow \quad V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera y condensador parciales}}} = \{(C + 3) + [2C + (M - 1) + 5] +$$

$$+ (3C + 7) + (2C + N + 5) + (C + 3)\} - \{2(5 - 1)(C + 2) + 0\} = C + M + N + 6 \quad [11.30]$$

Si, M y N especificados:

$$V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera y condensador parciales. } M \text{ y } N \text{ especificados}}} = C + M + N + 4 \quad [11.31]$$

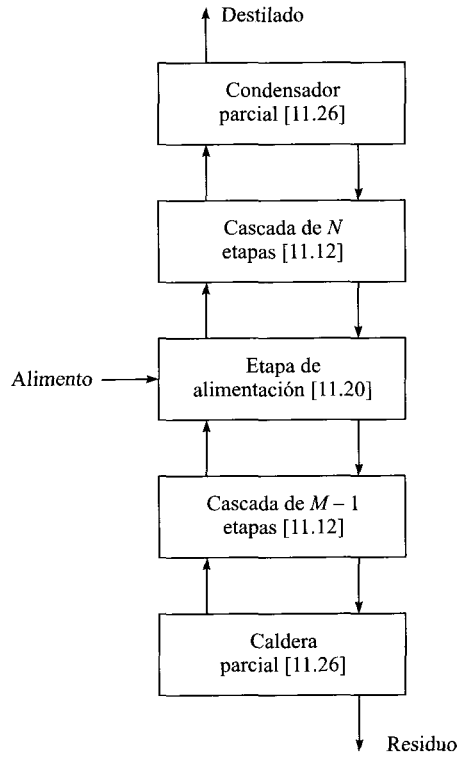


Figura 11.9. Representación esquemática de una cascada de etapas de equilibrio donde llevar a cabo la operación de rectificación con caldera y condensador parciales.

Si todas las etapas de equilibrio fueran adiabáticas:

Restar $(M + N)$ corrientes netas de calor, quedando:

[11.30] → $V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera y condensador parciales. Adiabática}}} = C + 6$ [11.32]

[11.31] → $V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera y condensador parciales. } M \text{ y } N \text{ especificados. Adiabática}}} = C + 4$ [11.33]

Si en [11.32] y [11.33] se fija la presión en el condensador, quedan determinadas las presiones en todas las etapas restantes y elementos, entonces:

Restar $[(M + N + 2) - 1]$ presiones.
Sumar $(M+N+2)$ ecuaciones de conservación de cantidad de movimiento (una por etapa).

$V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera y condensador parciales. Adiabática, 1 presión controlante}}} = C + 6 - [(M + N + 2) - 1] + (M + N + 2) = C + 7$ [11.34]

$V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera y condensador parciales. } M \text{ y } N \text{ especificados. Adiabática, 1 presión controlante}}} = C + 4 - [(M + N + 2) - 1] + (M + N + 2) = C + 5$ [11.35]

En el caso particular de una cascada de rectificación con caldera y condensador parciales, adiabática y con una presión controlante las variables de diseño se pueden agrupar como sigue:

— Variables de diseño fijas:
- $(C + 3)$, correspondientes a composición, temperatura, presión y caudal de la corriente alimento y a la presión P_D del condensador.
- Presión p_D del condensador.

Total: $C + 3$

— Variables de diseño libres: 4

1. Las dos razones de caudales de los componentes claves ligero y pesado en las corrientes destilado D, y residuo R, la razón de reflujo (L_D/D) y la posición óptima de la etapa de alimentación. (*Método de Lewis-Matheson.*)
2. Caudal de destilado D, razón de reflujo (L_D/D) y los números de etapas M y N. (*Método de Thiele y Geddes.*)

11.3.3. Cascada de etapas de equilibrio para la operación de rectificación con caldera parcial y condensador total

Análogamente:

Condensador total:

[11.28] → $$V_D = C + 4$$

Condensador parcial:

[11.26] → $$V_D = C + 5$$

Diferencia: 1

Bastará con sumar 1 a los segundos miembros de las Ecuaciones [11.30] a [11.35]

[11.30] → $$V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera y condensador parciales}}} = C + M + N + 6 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera parcial y condensador totales}}} = C + M + N + 7 \qquad [11.30']$$

[11.31] → $$V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera y condensador parciales, } M \text{ y } N \text{ especificados}}} = C + M + N + 4 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera parcial y condensador total, } M \text{ y } N \text{ especificados}}} = C + M + N + 5 \qquad [11.31']$$

[11.32] → $$V_{D_{\text{cascada de rectificación, caldera y condensador parciales adiabática}}} = C + 6 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_{D_{\text{cascada de rectificación, caldera parcial y condensador total, adiabática}}} = C + 7 \qquad [11.32']$$

[11.33] → $$V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera y condensador parciales, } M \text{ y } N \text{ especificados, adiabática}}} = C + 4 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera parcial y condensador total, } M \text{ y } N \text{ especificados, adiabática}}} = C + 5 \qquad [11.33']$$

[11.34] → $$V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera y condensador parciales adiabática, 1 presión controlante}}} = C + 7 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera parcial y condensador total adiabática, 1 presión controlante}}} = C + 8 \qquad [11.34']$$

[11.35] → $$V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera y condensador parciales, } M \text{ y } N \text{ especificados, adiabática, 1 presión controlante}}} = C + 5 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_{D_{\text{cascada de rectificación caldera parcial y condensador total, } M \text{ y } N \text{ especificados, adiabática, 1 presión controlante}}} = C + 6 \qquad [11.35']$$

Esta variable de diseño adicional, determina la temperatura de la corriente destilado D, que sale de la cascada.

EJEMPLO 11.4.

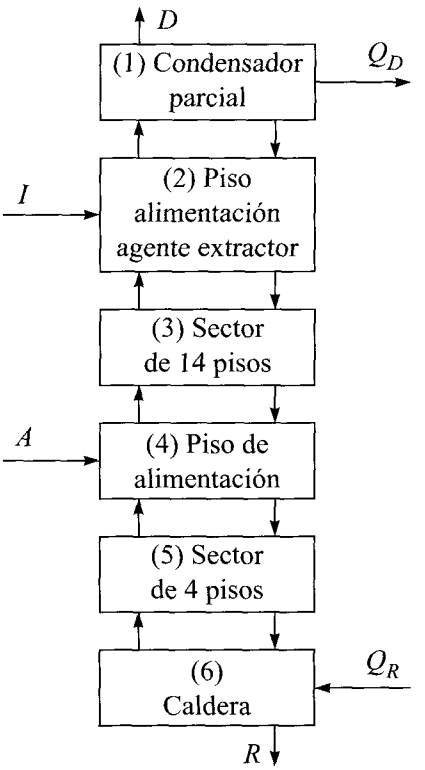
Se rectifican 1000 kg/h de una mezcla binaria con 40% del componente más volátil que se alimenta a su punto de ebullición en el 5° piso de una columna de rectificación, contando desde la parte inferior de la misma, que consta de 20 pisos teóricos, con caldera y condensador parciales.

Para romper el azeótropo que se forma, por el piso más alto de la columna se introduce una corriente de agente extractor de punto de ebullición elevado respecto a los componentes de la mezcla.

Debido al aislamiento de la columna, la rectificación puede considerarse adiabática y asimismo puede suponerse que la presión en el condensador controla la de toda la columna.

a) Calcular el número de variables de diseño.
b) Distribuir de un modo lógico las variables de diseño calculadas entre fijas y libres.

Solución:



Número de elementos: 6.
Ecuaciones aplicables:
A (1) y (6):

$$V_D = C + 3 \qquad [11.26]$$

A (2) y (4):

$$V_D = 3C + 6 \qquad [11.21]$$

A (3) y (5):

$$V_D = 2C + 5 \qquad [11.17]$$

Aplicando [11.5] a la columna global, teniendo en cuenta:

1) $C = 3$ (2 componentes de la mezcla y 1, el agente extractor).
2) $U = 6$.
3) $V_C = 0$ (ya que los números de pisos de los sectores se consideran en cada uno).
4) De las 6 presiones de los elementos solo una es controlante.

Se tendrá:

$$[11.5] \Rightarrow \qquad V_{D_{\text{cascada}}} = \sum_U (V_D)_U - 2(U-1)(C+2) + V_C$$

$$V_D = \{2(C+3) + 2(3C+6) + 2(2C+5)\} - \{2(6-1)(C+2)\} + 1 = 2C + 9 = 15$$

que agrupamos como sigue:

— Variables de diseño fijas:

Caudal (1), composición (2), temperatura (1) y presión (1) de las dos corrientes, *A* e *I*, que entran en la columna, en total: 10 y la presión controlante (1).

Así pues:

$$V_{D_{\text{fijas}}} = 11$$

— Variables de diseño libres:

$$V_{D_{\text{libres}}} = 4$$

Podrían ser:

- Caudal y composición de la corriente *D* (3).
- Razón de reflujo (L_D/D).

EJEMPLO 11.5.

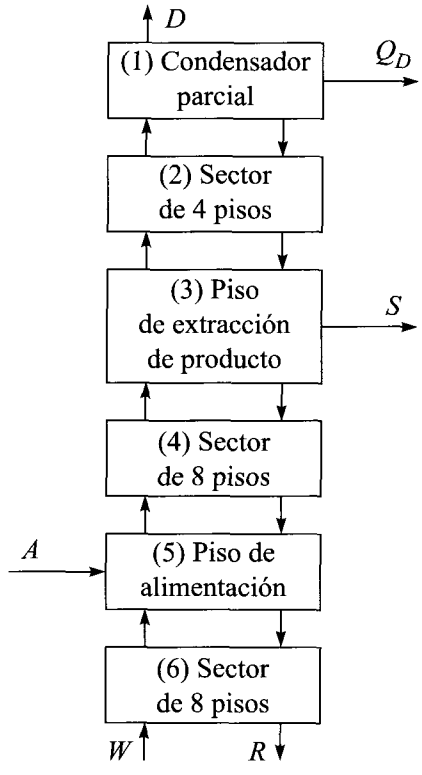
Una columna de rectificación de pisos de equilibrio, adiabática y con una presión en el condensador que rige la reinante en toda ella consta de los siguientes elementos:

1 condensador parcial.
1 sector de 4 pisos.
1 piso de extracción de producto.
1 sector de 8 pisos.
1 piso de alimentación.
1 sector de 8 pisos.

En ella se rectifica una mezcla líquida de tres componentes, el más fijo de los cuales es agua, inyectando directamente vapor de agua en su piso inferior.

Calcular el número de variables de diseño y distribuirlas en fijas y libres dada la índole del sistema.

Solución:



Número de elementos: 6.
Ecuaciones aplicables:

(1) → $V_D = C + 3$ [11.26]

(2), (4), (6) → $V_D = 2C + 5$ [11.17]

(3) → $V_D = 2C + 5$ [11.23]

(5) → $V_D = 3C + 6$ [11.21]

Aplicando la Ecuación [11.5] a la columna global, teniendo en cuenta que:

1)

$$C = 3$$
$$U = 6$$

$V_C = 0$ (los números de pisos de los sectores ya se consideran en cada uno).

2) Y que de las seis presiones de los seis elementos, solo una es controlante, se tendrá:

$$V_{D_{\text{cascada}}} = \sum_{U} (V_D)_U - 2(U-1)(C+2) + V_C \qquad [11.5]$$

$$\therefore \quad V_D = \{(C+3) + 3(2C+5) + (2C+5) + (3C+6)\} - \{2(6-1)(C+2)\} + 1 =$$
$$= 2C + 10 = 16$$

— Variables de diseño fijas:
- Caudal (1).
- Composición (2).
- Temperatura (1).
- Presión (1).

De las dos corrientes A y W, que entran en la columna.
- Y todas estas variables excepto la presión de la corriente S que sale de la columna.

En total: 14 y la presión controlante.

Así pues:

$$V_{D_{\text{fijas}}} = 15$$

— Variables de diseño libres:

$$V_{D_{\text{libres}}} = 1$$

Que podría ser, por ejemplo, el caudal de cualquiera de las corrientes D y R.

11.3.4. Cascada de etapas para la operación de extracción con reflujo

En la Figura 11.10 se representa de forma esquemática una cascada de etapas de equilibrio donde llevar a cabo la operación de extracción con reflujo. Consta de un sistema de concentración, un sector de enriquecimiento constituido por N etapas de equilibrio en serie, una etapa de alimentación y un sector de agotamiento constituido por una cascada de $M-1$ etapas de equilibrio en serie. Por la parte superior sale la corriente de extracto concentrado y por la inferior la corriente de refinado, entrando en esta misma parte inferior la corriente de disolvente.

En cada unidad se ha representado, entre corchetes, el número de la ecuación que nos calcula las variables de diseño para la misma.

Operando de forma análoga a como se hizo en casos anteriores:

$[11.12] \rightarrow \quad V_{D_{\text{sector de } N \text{ etapas de equilibrio}}} = 2C + N + 5$

$[11.20] \rightarrow \quad V_{D_{\text{etapa de equilibrio de alimentación}}} = 3C + 7$

$[11.29] \rightarrow \quad V_{D_{\text{concentrador}}} = C + 4$

$$U = 4$$

$[11.5] \rightarrow \quad V_{D_{\text{cascada de extracción con reflujo}}} \{[2C + (M-1) + 5] + [3C + 7] + [2C + N + 5] + [C + 4]\} -$
$$- \{2(4-1)(C+2)\} = 2C + M + N + 8 \qquad [11.36]$$

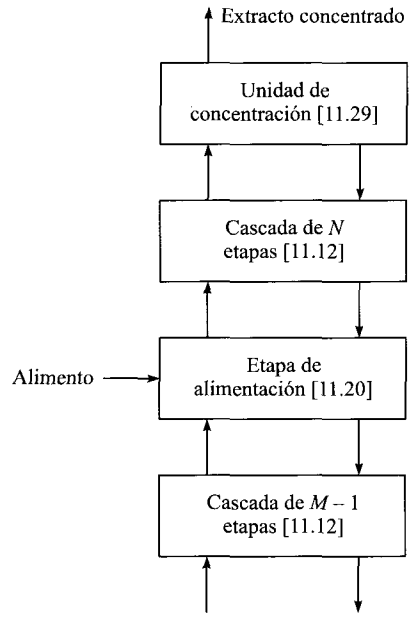


Figura 11.10. Representación esquemática de una cascada de etapas de equilibrio donde llevar a cabo la operación de extracción con reflujo.

M y N especificados: Se restan 2

$$V_{D_{\text{cascada de extracción con reflujo } M \text{ y } N \text{ especificados}}} = 2C + M + N + 6 \qquad [11.37]$$

Todas las etapas de equilibrio adiabáticas.

Restar $(M + N)$ (corrientes netas de calor de todas las etapas)

Así:

[11.36] → $$V_{D_{\text{cascada de extracción con reflujo, adiabática}}} = 2C + 8 \qquad [11.38]$$

[11.37] → $$V_{D_{\text{cascada de extracción con reflujo, } M \text{ y } N \text{ especificados, adiabática}}} = 2C + 6 \qquad [11.39]$$

Si además, presión del sistema de concentración fijada:

— Restar $[M + N + 1]$ presiones.

— Sumar $(M + N + 1)$ ecuaciones de conservación de cantidad de movimiento

[11.38] → $$V_{D_{\text{cascada de extracción con reflujo, adiabática, 1 presión controlante}}} = 2C + 9 \qquad [11.40]$$

[11.39] → $$V_{D_{\text{cascada de extracción con reflujo, } M \text{ y } N \text{ especificados, adiabática, 1 presión controlante}}} = 2C + 7 \qquad [11.41]$$

11.3.5. Cascada de etapas de equilibrio complejas

Para cascadas más complejas, con varias corrientes de entrada (alimento), o de salida (productos), el número de variables de diseño se deducirá mediante la Ecuación [11.5] del modo indicado para las cascadas estudiadas.

12 Temperatura de burbuja, temperatura de rocío, destilación súbita

12.1. Introducción
12.2. Temperatura de burbuja. Métodos de cálculo
12.3. Temperatura de rocío. Métodos de cálculo
12.4. Destilación súbita. Métodos de cálculo

12.1. Introducción

Considérese una mezcla binaria líquido-vapor en equilibrio y recuérdese el diagrama de equilibrio para la misma a presión total P = cte. En la Figura 12.1 se representa la temperatura T frente a la composición de la fase gaseosa, y, o la de la fase líquida x, del componente más volátil de la misma, para una mezcla con comportamiento ideal y presión total constante.

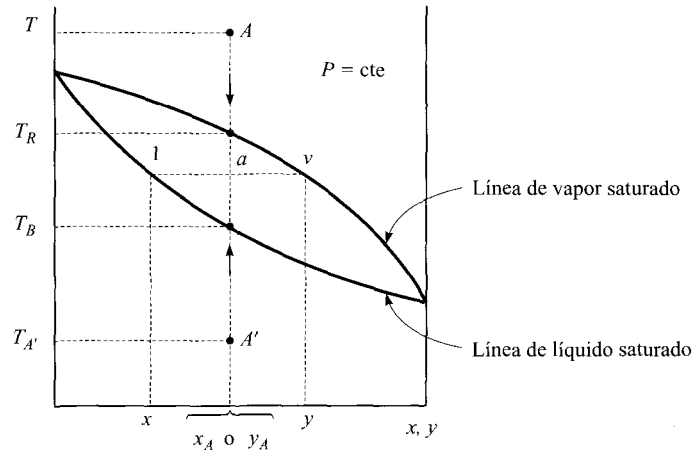


Figura 12.1. Representación gráfica de la temperatura frente a la composición de la fase gaseosa (y) o de la fase líquida (x) de una mezcla de dos componentes A y B, con comportamiento ideal, para presión total constante.

Imaginemos que partimos de una mezcla gaseosa de temperatura T_A y composición y_A. Al someter a la misma a un proceso de enfriamiento, en la Figura 12.1 nos desplazaremos por la vertical que pasa por A. En el momento en que esta vertical corta a la línea de vapor, aparecerá la primera gota de líquido en equilibrio con el vapor del que procede y a la temperatura T_R, o temperatura de rocío. A medida que proseguimos el enfriamiento, se irá incrementando la fase líquida a expensas de la fase vapor. En el punto a, la fase líquida tendrá una composición x, y la fase vapor una composición y.

Análogamente, si partimos de una mezcla líquida a la temperatura $T_{A'}$ y misma composición que la anterior x_A, al someter la misma a un proceso de calentamiento, en el diagrama representado nos desplazaremos por la vertical que pasa por A'. En el momento que se alcanza la temperatura correspondiente al punto de corte de la vertical con la línea del líquido, se forma la primera burbuja de vapor en equilibrio con el líquido restante y se dice que se ha alcanzado la temperatura de burbuja de la mezcla líquida, T_B.

Supongamos que partimos de una mezcla líquido-vapor, con caudal molar total A, escindida en una parte líquida de caudal L y otra vapor de caudal V. Un balance de materia global y otro de componente más volátil, nos llevará a las siguientes ecuaciones:

$$\left.\begin{aligned} A &= L + V \\ Ax_A &= Lx + Vy \end{aligned}\right\} (L + V)x_A = Lx + Vy \quad \therefore \quad \frac{V}{L} = \frac{x_A - x}{y - x_A} = \frac{\overline{al}}{\overline{av}}$$

$$\frac{V/A}{L/A} = \frac{1 - q}{q} = \frac{x_A - x}{y - x_A} \quad \therefore \quad q = \frac{y - x_A}{y - x} \qquad [12.1]$$

donde:

$L/A = q$.

$$\therefore \quad x_A = qx + (1 - q)y \quad \therefore \quad y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_A}{q-1} \qquad [12.2]$$

donde:

x = Es la fracción molar del componente volátil en la fase líquida.

y = Es la fracción molar del componente volátil en la fase vapor.

x_A = Es la fracción molar del componente volátil en la mezcla alimento.

En la Figura 12.2 se representa gráficamente y frente a x, para una mezcla binaria con comportamiento ideal a presión total constante. Teniendo en cuenta la constancia de q, la Ecuación [12.2], representada en el diagrama y frente a x de la Figura 12.2, se corresponde con la de una línea recta de pendiente $\frac{q}{q-1}$ y ordenada en el origen $-\frac{x_A}{q-1}$. En dicha Figura 12.2, se da la representación para los tres casos siguientes:

Vapor saturado: $q = 0$

Mezcla líquido-vapor: $0 < q < 1$

Líquido saturado: $q = 1$

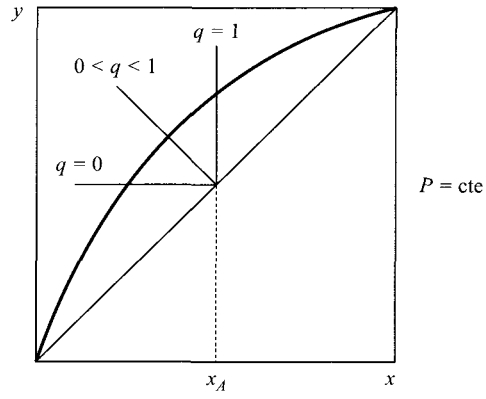


Figura 12.2. Representación gráfica de y frente a x, para una mezcla binaria con comportamiento ideal, a presión total constante.

En el caso de mezclas multicomponentes, la constante de equilibrio para el componente i, genérico, se da mediante la expresión empírica siguiente:

$$k_i = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + \cdots \qquad [12.3]$$

donde:

k_i = Constante de equilibrio para la distribución del componente i, en las dos fases: líquida y vapor.

T = Temperatura.

a_i, b_i, c_i, ... = Parámetros de ajuste de datos experimentales para el componente i.

EJEMPLO 12.1.

Por su semejanza química puede suponerse que el *n*-heptano y el ciclohexano forman una mezcla ideal.

Teniendo en cuenta la tabla de presiones de vapor que se da a continuación:

Temperatura (°C)	Presión de vapor *n*-heptano (mmHg)	Presión de vapor ciclohexano (mmHg)
68,7	760	—
70,0	787	537
72,0	847	573
74,0	905	615
76,0	964	653
78,0	1030	700
80,0	1062	742
80,8	—	760

Calcular las composiciones de equilibrio y la volatilidad relativa media para el sistema. ¿Cuál sería la ecuación de relación entre x e y?

Nota:

x e y son las composiciones de la fase líquida y de la fase vapor, en fracciones molares respectivamente.

Solución:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= p_1^0 x_1 \\ p_2 &= p_2^0 x_2 \end{aligned}\right\} \pi = p_1 + p_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 = p_2^0 x_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0(1 - x_1) =$$

$$= (p_1^0 - p_2^0)x_1 + p_2^0 \quad \therefore \quad x_1 = \frac{\pi - p_2^0}{p_1^0 - p_2^0} \tag{1}$$

$$\pi \cdot y_1 = p_1 = p_1^0 x_1 \quad \therefore \quad y_1 = \frac{p_1^0 x_1}{\pi} \tag{2}$$

Para $\pi = 1$ atm $\therefore$ 760 mmHg, se calculan los siguientes datos de equilibrio:
A modo de ejemplo:

$$T = 68{,}7\,^{\circ}\text{C} \quad ; \quad p_1^0 = 760 \quad ; \quad p_2^0 = 0$$

$$x_1 = \frac{760 - 0}{760 - 0} = 1 \quad ; \quad y_1 = \frac{(760)\cdot(1)}{(760)} = 1$$

Análogamente:

$$T = 70{,}0\,^{\circ}\text{C} \quad ; \quad p_1^0 = 787 \quad ; \quad p_2^0 = 537$$

$$x_1 = \frac{760 - 0}{760 - 0} = 0{,}892 \quad ; \quad y_1 = \frac{(787)\cdot(0{,}892)}{(760)} = 0{,}9237$$

Etcétera.

Por otra parte:

$$\left.\begin{array}{l}\pi \cdot y = p_1 = p_1^0 x_1 \\ \pi \cdot y_2 = p_2 = p_2^0 x_2\end{array}\right\} \frac{\pi \cdot y_1}{\pi \cdot y_2} = \frac{p_1^0 x_1}{p_2^0 x_2} = \alpha_{12} \frac{x_1}{x_2}$$

despejando la volatilidad relativa, α_{12}, se tiene:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0}$$

A modo de ejemplo:

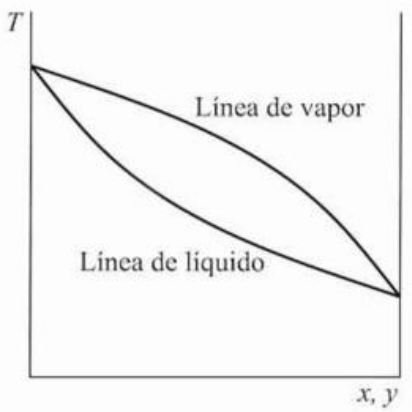
$$\alpha_{12} = \frac{787}{537} = 1{,}4655 \approx 1{,}466$$

Construimos la tabla siguiente:

T(°C)	x	y	α_{12}
68,7	1,00	1,00	—
70,0	0,89	0,92	1,466
72,0	0,68	0,75	1,478
74,0	0,50	0,60	1,472
76,0	0,34	0,43	1,476
78,0	0,18	0,24	1,471
80,0	0,06	0,08	1,440
80,8	0,00	0,00	—

$$(\bar{\alpha}_{1,2}) = \alpha_m = 1{,}47$$

Representando gráficamente en diagrama: $T - x, y$ se tiene:



Por otra parte se puede escribir:

$$y_1 = \frac{p_1^0 x_1}{\pi} = \frac{p_1^0 x_1}{p_1 + p_2} = \frac{p_1^0 x_1}{p_1^0 x_1 + p_2^0 (1 - x_1)} = \frac{p_1^0 x_1}{(p_1^0 - p_2^0) x_1 - p_2^0} =$$

$$= \frac{\left(\frac{p_1^0}{p_2^0}\right) x_1}{\left[\left(\frac{p_1^0}{p_2^0}\right) - 1\right] x_1 + 1} = \frac{\alpha_m x_1}{(\alpha_m - 1) x_1 + 1}$$

$$\therefore \quad y = \frac{\alpha_m x}{1 + (\alpha_m - 1) x}$$

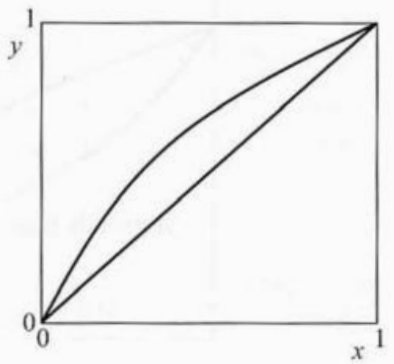
$$\therefore \quad y = \frac{1{,}47x}{1 + 0{,}47x} \tag{3}$$

Diagrama *y*-*x*:

Dando valores a *x*, utilizando la Ecuación (3) se obtienen los correspondientes de *y* que se agrupan en la tabla que se da a continuación:

x	*y*
1,0	1,0
0,9	0,929
0,8	0,855
0,7	0,755
0,6	0,687
0,5	0,595
0,4	0,495
0,3	0,386
0,2	0,269
0,1	0,140
0,0	0,0

En un diagrama *y* frente a *x* se representan los correspondientes valores dados en la tabla anterior:



EJEMPLO 12.2.

Una mezcla de butano y pentano está en equilibrio a 3 atm de presión y 37,8 °C. Calcular las composiciones de las fases líquida y vapor respectivamente:

a) Utilizando la ley de Raoult.
b) Utilizando valores experimentales de k_i para la ecuación de equilibrio:

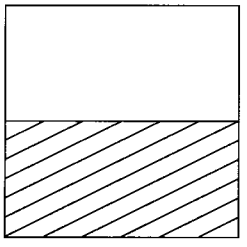
$$y_i = k_i x_i$$

Datos:

Las presiones de vapor del pentano y butano a 37,8 °C son de 830 y 2650 mmHg respectivamente.

Los valores experimentales de k_i a 3 atm y 37,8 °C son para el butano: $k_B = 1{,}15$ y para el pentano: $k_P = 0{,}36$.

Solución:



$\pi = 3$ atm $\therefore$ $3 \cdot 760 = 2280$ mmHg

$p_p^0 = 830$ mmHg

$p_B^0 = 2650$ mmHg

a) Representamos por:

y_B = Fracción molar de butano en fase gaseosa.

y_p = Fracción molar de pentano en fase gaseosa.

x_B = Fracción molar de butano en fase líquida.

x_p = Fracción molar de pentano en fase líquida.

$$y_B \cdot \pi = p_B^0 x_B \quad \therefore \quad y_B = \frac{p_B^0}{\pi} x_B = \frac{2650}{2280} x_B = 1{,}16 x_B \quad \therefore \quad y_B = 1{,}16 x_B \tag{1}$$

$$y_p \cdot \pi = p_p^0 x_p \quad \therefore \quad y_p = \frac{p_p^0}{\pi} x_p = \frac{830}{2280} x_p = 0{,}363 x_p \quad \therefore \quad y_p = 0{,}363 x_p \tag{2}$$

$$x_p + x_B = 1 \tag{3}$$

$$y_p + y_B = 1 \tag{4}$$

Resolviendo (1) a (4):

$$x_B = 0{,}80 \quad ; \quad y_B = 0{,}93 \quad ; \quad x_p = 0{,}20 \quad ; \quad y_p = 0{,}07$$

b)

$$k_B = 1{,}15 \quad \therefore \quad y_B = 1{,}15x_B \tag{1'}$$

$$k_p = 0{,}36 \quad \therefore \quad y_p = 0{,}36x_p \tag{2'}$$

$$x_p + x_B = 1 \tag{3'}$$

$$y_p + y_B = 1 \tag{4'}$$

Resolviendo (1') a (4'):

$$x_B = 0{,}81 \quad ; \quad y_B = 0{,}93 \quad ; \quad x_p = 0{,}19 \quad ; \quad y_p = 0{,}07$$

12.2. Temperatura de burbuja. Métodos de cálculo

La temperatura a la que se forma la primera burbuja de vapor en equilibrio con la fase líquida de la que se genera recibe el nombre de temperatura de burbuja.

En el equilibrio se debe cumplir:

$$y_i = k_i x_i \tag{12.4}$$

$$1 = \sum_{i=1}^{c} k_i x_i \tag{12.5}$$

que ponemos en la forma:

$$f(T) = \sum_{i=1}^{c} k_i x_i - 1 = 0 \tag{12.6}$$

El sumatorio habrá que extenderlo a los componentes: 1, 2, ..., i, ..., c, de la mezcla multicomponente.

Para la resolución de la Ecuación [12.6] podemos utilizar los siguientes métodos.

i) Método de Newton.
ii) Método de interpolación.
iii) Método de las volatilidades relativas.

A continuación pasamos a considerar los mismos:

i) Método de Newton:

Se utiliza la ecuación siguiente:

$$T_{n+1} = T_n - \frac{f(T_n)}{f'(T_n)} \tag{12.7}$$

donde:

T_n = Temperatura correspondiente al tanteo n.
T_{n+1} = Temperatura correspondiente al tanteo $n + 1$.
$f'(T_n)$ = Primera derivada de la función $f(T)$ dada por la Ecuación [12.6] para la temperatura T_n. Toma la forma siguiente:

$$f'(T_n) = \sum_{i=1}^{c} x_i \left(\frac{dk_i}{dT}\right)_{T=T_n} = \sum_{i=1}^{c} x_i (b_i + 2c_i T_n + 3d_i T_n^2 + \cdots) \tag{12.8}$$

ii) Método de interpolación:

Se utiliza la ecuación siguiente:

$$T_{n+2} = \frac{T_n f(T_{n+1}) - T_{n+1} f(T_n)}{f(T_{n+1}) - f(T_n)} \qquad [12.9]$$

donde:

T_{n+2} = Temperatura correspondiente al tanteo $n + 2$.
$f(T_{n+1})$ = Valor de la función $f(T)$ dada por la Ecuación [12.6] para $T = T_{n+1}$.
$f(T_n)$ = Valor de la función $f(T)$ dada por la Ecuación [12.6] para $T = T_n$.

iii) Método de volatilidades relativas:

Teniendo en cuenta las expresiones de definición de constante de equilibrio y volatilidad relativa, se tiene:

$$\frac{y_r}{x_r} = k_r \quad \therefore \quad \alpha_{rr} = 1 \qquad [12.10]$$

$$\alpha_{ir} = \frac{y_i/x_i}{y_r/x_r} = \frac{k_i}{k_r} \quad \therefore \quad k_i = \alpha_{ir} k_r \qquad [12.11]$$

donde:

k_r = Constante de equilibrio para el componente de referencia: $i = r$.
α_{rr} = Volatilidad relativa para el mismo componente de referencia: $i = r$.
α_{ir} = Volatilidad relativa del componente i genérico, respecto al de referencia r.

De [12.5] y [12.11]:

$$y_i = k_i x_i = \alpha_{ir} k_r x_i \rightarrow 1 = k_r \sum_{i=1}^{c} \alpha_{ir} x_i \qquad [12.12]$$

$$k_r \sum_{i=1}^{c} \alpha_{ir} x_i - 1 = 0 \quad \therefore \quad f(T) = k_r - \frac{1}{\sum_{i=1}^{c} \alpha_{ir} x_i} = 0 \qquad [12.13]$$

$$f'(T) = \frac{dk_r}{dT} + \frac{\sum_{i=1}^{c} x_i \frac{d\alpha_{ir}}{dt}}{\left[\sum_{i=1}^{c} \alpha_{ir} x_i\right]^2} \qquad [12.14]$$

Presencia de componentes unifásicos ligeros (incondensables):

Si representamos por y_L, la fracción molar de los componentes ligeros que no se condensan, podemos escribir:

$$1 - \sum_{L}^{c} y_L = \sum_{i \neq P, L}^{c} k_i x_i \qquad [12.15]$$

$$f(T) = \sum_{i \neq P, L}^{c} k_i x_i - \left(1 - \sum_{L}^{c} y_L\right) = 0 \qquad [12.16]$$

donde el subíndice del sumatorio se refiere:

L = A los componentes unifásicos ligeros que permanecerán en la fase gaseosa.

P = A los componentes unifásicos pesados que permanecerán en la fase líquida.

12.3. Temperatura de rocío. Métodos de cálculo

La temperatura a la que condensa la primera gota de líquido en equilibrio con la correspondiente fase vapor de la que se genera, recibe el nombre de temperatura de rocío.

Análogamente:

$$x_i = \frac{y_i}{k_i} \rightarrow 1 = \sum_{i=1}^{c} \frac{y_i}{k_i} \qquad [12.17]$$

$$F(T) = \sum_{i=1}^{c} \frac{y_i}{k_i} - 1 = 0 \qquad [12.18]$$

que habrá que resolver bien sea por el método de Newton, de interpolación o de las volatilidades relativas. En el primer caso habrá que determinar la primera derivada de la función, que se da a continuación:

$$F'(T) = -\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{y_i}{k_i^2}\right) \frac{dk_i}{dT} \qquad [12.19]$$

Si utilizamos el método de las volatilidades relativas:

$$x_i = \frac{y_i}{k_i} = \frac{y_i}{k_r \alpha_{ir}} \rightarrow 1 = \frac{1}{k_r} \sum_{i=1}^{c} \frac{y_i}{\alpha_{ir}} \qquad [12.20]$$

$$x_i = \frac{y_i}{k_i} = \frac{y_i}{k_r \alpha_{ir}} - 1 = 0 \quad \therefore \quad F(T) = -k_r + \sum_{i=1}^{c} \frac{y_i}{\alpha_{ir}} \qquad [12.21]$$

En este último caso se hace necesaria la determinación de la primera derivada de la función $F(T)$, si se utiliza el método de Newton:

$$F'(T) = -\frac{dk_r}{dT} - \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{y_i}{\alpha_{ir}^2}\right)\left(\frac{d\alpha_{ir}}{dT}\right) \qquad [12.22]$$

En el caso de que exista presencia de componentes unifásicos pesados, habrá que retirar la fracción de los mismos que permanecerán en la fase líquida, lo que se expresa por la siguiente ecuación:

$$1 - \sum_{P}^{c} x_P = \sum_{i \neq P,L} \frac{y_i}{k_i} \qquad [12.23]$$

donde:

x_p = Fracción molar en la fase líquida para los componentes pesados no volatilizables.

La ecuación a resolver en este caso sería:

$$F(T) = \sum_{i \neq P,L}^{c} \frac{y_i}{k_i} - \left(1 - \sum_{P}^{c} x_P\right) = 0 \qquad [12.24]$$

EJEMPLO 12.3.

Calcular las temperaturas de burbuja y rocío a la presión de 200 psia, para una mezcla que contiene: 8% de etano; 22% de propano; 53% de *n*-butano y 17% de *n*-pentano.

Datos:

Los valores de k, se encuentran en la gráfica de E. G. Scheibel y E. F. Jenny que se adjunta.

Solución:

1) T_B.

Datos:

$$P = 200 \text{ psia}$$

Gráfica de Scheibel y Jenny

$$y_i = k_i x_i \rightarrow \sum_1^4 y_i = \sum_1^4 k_i x_i = 1$$

Suponemos $T \rightarrow$ n el gráfico encontramos $k_i \rightarrow$ calculamos $\sum_1^4 k_i x_i$ que debe ser 1, en caso contrario comenzamos de nuevo con otra temperatura, hasta que se verifique:

$$\sum_1^4 k_i x_i = 1$$

Componente	$T = 100\,^{\circ}\text{F}$			$T = 151\,^{\circ}\text{F}$		$T = 150\,^{\circ}\text{F}$	
	x_i	k_i	$k_i x_i$	k_i	$k_i x_i$	k_i	$k_i x_i$
C_2	0,08	2,70	0,216	3,92	0,314	3,910	0,313
C_3	0,22	0,945	0,208	1,52	0,334	1,500	0,330
nC_4	0,53	0,339	0,180	0,605	0,321	0,597	0,317
nC_5	0,17	0,111	0,019	0,240	0,041	0,238	0,040
$\sum x_i = 1{,}00$		$\sum k_i x_i = 0{,}623$		$\sum k_i x_i = 1{,}010$		$\sum k_i x_i = 1{,}000$	

Resultando $T_B = 150\,^{\circ}\text{F}$.

2) T_R.

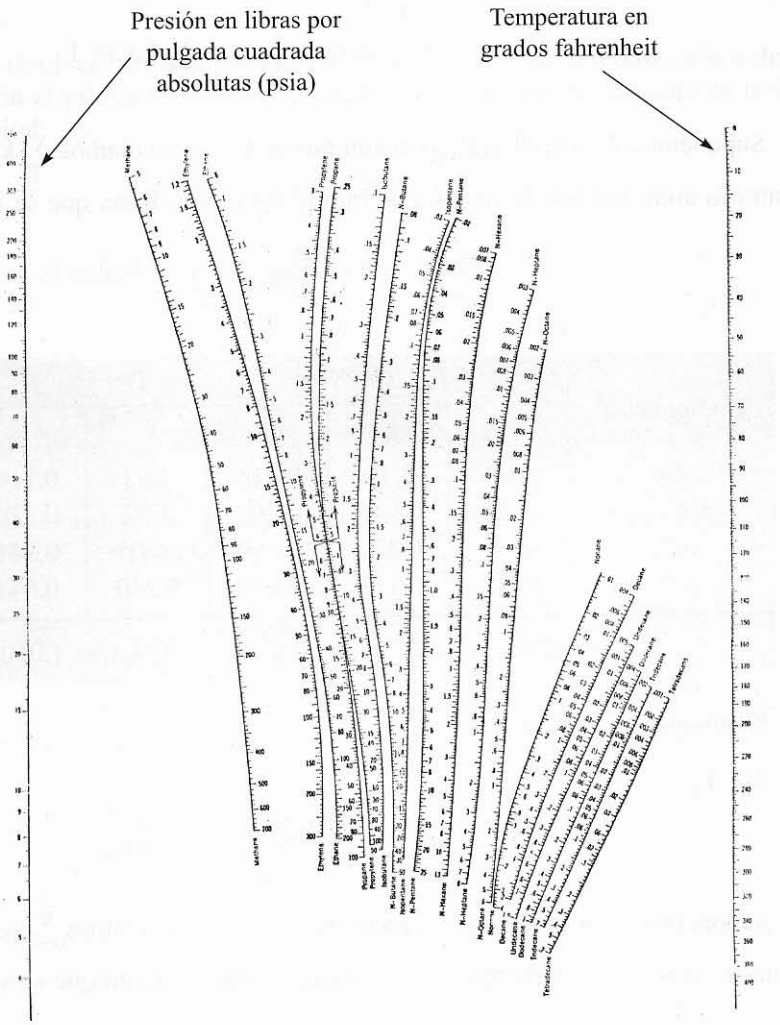
$$x_i = \frac{y_i}{k_i} \rightarrow \sum_1^4 x_i = 1 = \sum_1^4 \frac{y_i}{k_i}$$

Suponemos $T \rightarrow$ en el gráfico encontramos $k_i \rightarrow$ calculamos $\sum_1^4 y_i/k_i$ que debe ser 1, en caso contrario comenzamos de nuevo con otra temperatura, hasta que se verifique:

$$\sum_1^4 y_i/k_i$$

Componente	y_i	$T = 200\,^{\circ}\text{F}$ k_i	y_i/k_i	$T = 205\,^{\circ}\text{F}$ k_i	y_i/k_i
C_2	0,08	5,50	0,015	5,60	0,014
C_3	0,22	2,16	0,102	2,24	0,098
nC_4	0,53	0,96	0,552	1,01	0,525
nC_5	0,17	0,45	0,378	0,47	0,362
$\sum x_i = 1{,}00$		$\sum_1^4 \frac{y_i}{k_i} = 1{,}047$		$\sum_1^4 \frac{y_i}{k_i} = 0{,}999$	

Resultando: $T_R = 205\,^{\circ}\text{F}$, al considerarse: $\sum_1^4 y_i/k_i = 0{,}999 \cong 1{,}0$



Razones de equilibrio líquido-vapor para hidrocarburos.
E. G. Scheibel y E. F. Jenny. Ind. Eng. Chem 37, 80, 1945.

12.4. Destilación súbita. Métodos de cálculo

En la Figura 12.3, se representa de forma esquemática la operación de destilación súbita, donde una corriente de alimento A se escinde en otras dos en equilibrio: V_S (vapor) y L_S (líquida).

La nomenclatura a usar será la siguiente:

A = Caudal molar de corriente entrante a la etapa donde la presión es P_S y la temperatura T_S.

x_{iA} = Fracción molar del componente i en la corriente alimento A.

V_S = Caudal molar de la corriente de vapor generada a la temperatura T_S y presión P_S.

y_{iS} = Fracción molar del componente i en la corriente de vapor generada V_S.

L_S = Caudal molar de la corriente líquida generada, a la temperatura T_S y presión P_S.

x_{iS} = Fracción molar del componente i, en la corriente líquida generada L_S.

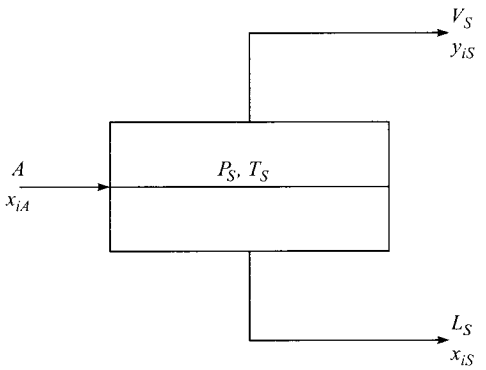


Figura 12.3. Representación esquemática de la operación de destilación súbita.

Balances de materia global y de componente i:

$$A = L_S + V_S \qquad [12.25]$$

$$Ax_{iA} = L_S x_{iS} + V_S y_{iS} \qquad [12.26]$$

Condición de equilibrio a la temperatura T_S:

$$y_{iS} = k_{iS} x_{iS} \quad \therefore \quad y_{iS} = k_{rS} \cdot \alpha_{i,r_S} x_{iS} \qquad [12.27]$$

Operando:

$$Ax_{Ai} = L_S \frac{y_{iS}}{k_{iS}} + (A - L_S) y_{iS} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_{iS} = \frac{x_{iA}}{1 - q\left(1 - \dfrac{1}{k_{iS}}\right)} = \frac{x_{iA}}{1 - q\left(1 - \dfrac{1}{k_{rS}\alpha_{irS}}\right)} \qquad [12.28]$$

$$1 = \sum_{i=1}^{c} \frac{x_{iA}}{1 - q\left(1 - \dfrac{1}{k_{iS}}\right)} = \sum_{i=1}^{c} \frac{x_{iA}}{1 - q\left(1 - \dfrac{1}{k_{rS}\alpha_{irS}}\right)} \qquad [12.29]$$

donde:

$q = L_S/A$ = Fracción líquida respecto a la corriente alimento.

Definiendo una función $g(q)$:

$$g(q) = \sum_{i=1}^{c} \frac{x_{iA}}{1 - q\left(1 - \frac{1}{k_{iS}}\right)} - 1 = \sum_{i=1}^{c} \frac{x_{iA}}{1 - q\left(1 - \frac{1}{k_{rS}\alpha_{irS}}\right)} - 1 = 0 \qquad [12.30]$$

La primera derivada sería:

$$g'(q) = \sum_{i=1}^{c} \frac{x_{iA}\left(1 - \frac{1}{k_{iS}}\right)}{\left[1 - q\left(1 - \frac{1}{k_{iS}}\right)\right]^2} = \sum_{i=1}^{c} \frac{x_{iA}\left(1 - \frac{1}{k_{rS}\alpha_{irS}}\right)}{\left[1 - q\left(1 - \frac{1}{k_{rS}\alpha_{irS}}\right)\right]^2} \qquad [12.31]$$

y la segunda derivada:

$$g''(q) = \sum_{i=1}^{c} \frac{x_{iA}\left(1 - \frac{1}{k_{iS}}\right)2\left[1 - q\left(1 - \frac{1}{k_{iS}}\right)\right]\left(1 - \frac{1}{k_{iS}}\right)}{\left[1 - q\left(1 - \frac{1}{k_{iS}}\right)\right]^4} \qquad [12.32]$$

Particularizando se tiene:

$$g(0) = 0 \quad ; \quad g'(0) < 0 \quad ; \quad g''(0) > 0 \quad ; \quad g(1) > 0 \qquad [12.33]$$

Representando gráficamente $g(q)$ frente a q, Figura 12.4, se puede observar que existe un valor mínimo de la función, para $q = q_{\text{mín}}$:

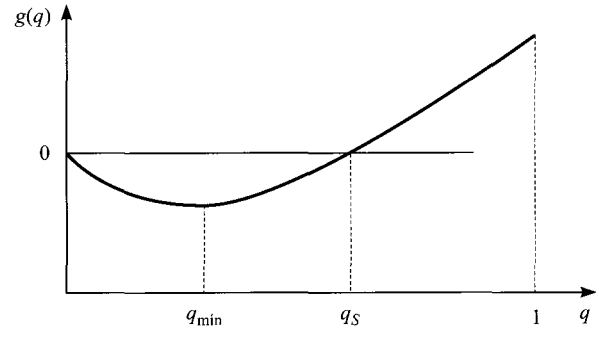


Figura 12.4. Representación gráfica de la función $g(q)$ frente a q.

Es decir, la solución se encuentra comprendida entre el valor

$$q = q_{\text{mín}} \quad \text{y} \quad q = 1$$

evitándose considerar valores iniciales de los tanteos comprendidos entre 0 y $q_{\text{mín}}$, que nos llevarían irreversiblemente a la solución $q = 0$.

Para realizar el balance entálpico en el sistema debemos conocer las entalpías de las distintas corrientes, que vienen expresadas por las ecuaciones siguientes:

$$h_A = \sum_{i=1}^{c} h_{iA}x_{iA} + \sum_{i=1}^{c} \Delta\overline{h_{M_i}}x_{iA} \cong \sum_{i=1}^{c} h_{iA}x_{iA} \qquad [12.34]$$

$$h_S = \sum_{i=1}^{c} h_{iS}x_{iS} + \sum_{i=1}^{c} \Delta\overline{h_{M_i}}x_{iS} \cong \sum_{i=1}^{c} h_{iS}x_{iS} \qquad [12.35]$$

$$H_S = \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot y_{iS} \qquad [12.36]$$

donde:

h_A = Entalpía específica de la corriente alimento A.

h_{iA} = Entalpía específica del componente i puro en las condiciones del alimento.

$\Delta\overline{h}_{M_i}$ = Entalpía molar parcial de mezcla del componente i.

h_S = Entalpía específica de la corriente líquida residual.

h_{iS} = Entalpía específica del componente puro i en las condiciones de la corriente residual L_S.

H_S = Entalpía específica de la corriente vapor generada V_S.

H_{iS} = Entalpía específica del componente puro i en las condiciones de la corriente vapor generada V_S.

Un balance entálpico nos lleva a:

$$Ah_A = L_S h_S + V_S H_S \quad \therefore \quad h_A = qh_S + (1 - q)H_S \qquad [12.37]$$

$$\sum_{i=1}^{c} h_{iA}x_{iA} = q \sum_{i=1}^{c} h_{iS}x_{iS} + (1 - q) \sum_{i=1}^{c} H_{iS}y_{iS} \qquad [12.38]$$

Existen dos posibilidades que pasamos a considerar a continuación:

i) P_S y T_S especificados: determinar T_A.

Definimos la siguiente función:

$$\delta_A(T_A) = \left[q \sum_{i=1}^{c} h_{iS}x_{iS} + (1 - q) \sum_{i=1}^{c} H_{iS}y_{iS} \right] - \sum_{i=1}^{c} h_{iA}x_{iA} = 0 \qquad [12.39]$$

y obtenemos su primera derivada:

$$\delta'_A(T_A) = -\sum_{i=1}^{c} x_{iA} \frac{dh_{iA}}{dT_A} = -\sum_{i=1}^{c} x_{iA}c_{piA} \qquad [12.40]$$

La Ecuación [12.39] habría que resolverla utilizando cualesquiera los tres métodos ya indicados.

ii) P_S y T_A especificados: determinar T_S.

Definimos la siguiente función:

$$\gamma_S(T_S) = \sum_{i=1}^{c} h_{iA}x_{iA} - \left[q \sum_{i=1}^{c} h_{iS}x_{iS} + (1-q) \sum_{i=1}^{c} H_{iS}y_{iS} \right] = 0 \qquad [12.41]$$

y se aplica el método de interpolación:

$$T_{S+2} = \frac{\gamma_{S+1}T_S - \gamma_S T_{S+1}}{\gamma_{S+1} - \gamma_S} \qquad [12.42]$$

donde:

T_s = Temperatura en el tanteo s.
T_{s+1} = Temperatura en el tanteo $s + 1$.
T_{s+2} = Temperatura en el tanteo $s + 2$.
γ_s = Valor de la función $\gamma_s(T_s)$ dada por la Ecuación [12.41] para la temperatura $T = T_s$.
γ_{s+1} = Valor de la función $\gamma_s(T_s)$ dada por la Ecuación [12.41] para la temperatura $T = T_{s+1}$.

EJEMPLO 12.4.

Se tiene una mezcla constituida por: pentano, hexano y 3-metil-pentano, con fracciones molares de: 0,5, 0,2 y 0,3 respectivamente.

1) Si la mezcla se supone líquida y a la presión total de 1 atm ¿cuál será su temperatura de burbuja?
2) Si la mezcla se supone vapor y a la presión total de 1 atm ¿cuál será su temperatura de rocío?
3) Calcular las cantidades de líquido y vapor y sus composiciones respectivas, que se originan cuando la mezcla anterior líquida, a temperatura y presión adecuadas experimenta una destilación súbita a la presión de 1 atm y a la temperatura de 53 °C.
4) ¿Podría separarse la mezcla alimento en dos fracciones líquido y vapor a 1 atm y 80 °C? ¿Por qué?

Datos y notas:

— Puede suponerse que la disolución se comporta idealmente.
— Presiones de vapor de los compuestos puros en función de la temperatura (P, en mmHg, y t en °C):

$$\text{Pentano: } \log P = 6{,}85221 - \frac{1064{,}63}{t + 232}$$

$$\text{Hexano: } \log P = 6{,}87773 - \frac{1171{,}53}{t + 224{,}366}$$

$$\text{3-metil-pentano: } \log P = 6{,}84884 - \frac{1152{,}368}{t + 227{,}129}$$

Solución:

1) T_B.

$$\sum y_i = \sum k_i x_i = 1 \tag{1}$$

Mezcla ideal:

$$\pi \cdot y_i = p_i^0 x_i \quad \therefore \quad \frac{y_i}{x_i} = k_i = \frac{p_i^0}{\pi} = \frac{p_i^0}{760} \tag{2}$$

Tanteos:

T(°C)	p_1^0	p_2^0	p_3^0	k_1	k_2	k_3
50	1194	405	490	1,571	0,533	0,645
49	1157,4	391	473,7	1,523	0,515	0,623
49,5	1104,5	370,3	449,5	1,453	0,487	0,591

y_1	y_2	y_3	$\sum_1^3 y_i$
0,7855	0,1066	0,1935	1,0856
0,7615	0,103	0,187	1,05
0,7625	0,097	0,1773	1,001

$$\boxed{T_B = 49{,}5\,°\text{C}}$$

2) T_R.

$$\sum x_i = \sum \frac{y_i}{k_i} = 1 \tag{3}$$

Tanteos:

T(°C)	p_1^0	p_2^0	p_3^0	k_1	k_2	k_3
53	1308	405,8	543,4	1,721	0,593	0,715
55	1389	483,3	581	1,827	0,636	0,764
54,5	1368	475	572	1,80	0,625	0,752

x_1	x_2	x_3	$\sum_1^3 x_i$
0,29	0,337	0,419	1,047
0,273	0,314	0,392	0,980
0,278	0,32	0,399	0,999

$$\boxed{T_R = 54{,}5\,°\text{C}}$$

3) Destilación súbita:

$$\sum_{i=1}^{3} y_{iS} = \sum_{i=1}^{3} \frac{x_{iA}}{1 - q\left(1 - \frac{1}{k_{iS}}\right)} = 1 \qquad (4)$$

A 53 °C:

$$p_1^0 = 1308 \text{ mmHg} \quad ; \quad p_2^0 = 4508 \text{ mmHg} \quad ; \quad p_3^0 = 543{,}4 \text{ mmHg}$$

$$\pi = 760 \text{ mmHg}$$

$$k_{1S} = 1{,}721 \quad ; \quad k_{2S} = 0{,}593 \quad ; \quad k_{3S} = 0{,}715$$

$$(4) \rightarrow \frac{0{,}5}{1 - q\left(1 - \frac{1}{1{,}721}\right)} + \frac{0{,}2}{1 - q\left(1 - \frac{1}{0{,}593}\right)} + \frac{0{,}3}{1 - q\left(1 - \frac{1}{0{,}715}\right)} = 1 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{0{,}5}{1 - 0{,}41894q} + \frac{0{,}2}{1 + 0{,}68634q} + \frac{0{,}3}{1 + 0{,}3986q} = 1$$

Tanteos:

q	$\sum y_{iS}$
0,2	0,9994
0,21	0,9999

$$q = 0{,}21 \begin{cases} 21\% & \text{fase líquida} \\ 79\% & \text{fase vapor} \end{cases}$$

Composición de la fase vapor, V_S:

$$y_{1S} = \frac{0{,}5}{1 - (0{,}41894)(0{,}21)} = 0{,}5482$$

$$y_{2S} = \frac{0{,}2}{1 - (0{,}6834)(0{,}21)} = 0{,}1749$$

$$y_{3S} = \frac{0{,}3}{1 - (0{,}3986)(0{,}21)} = 0{,}2769$$

$$\sum y_{iS} = 0{,}99989$$

Se redondea de forma que $\sum y_{iS} = 1{,}0$:

$$y_{1S} = 0{,}5482$$

$$y_{2S} = 0{,}1749$$

$$y_{3S} = 0{,}2769$$

Composición de la corriente de líquido:

$$x_{1S} = \frac{y_{1S}}{k_{1S}} = \frac{0{,}5482}{1{,}721} = 0{,}3185$$

$$x_{2S} = \frac{y_{2S}}{k_{2S}} = \frac{0{,}17489}{0{,}593} = 0{,}2949$$

$$x_{3S} = \frac{y_{3S}}{k_{3S}} = \frac{0{,}2768}{0{,}715} = 0{,}3871$$

$$\sum x_{iS} = 1{,}00$$

4) Puesto que 80 °C queda fuera del intervalo de temperaturas limitado por T_B y T_R, no podrá separarse la mezcla alimento en dos fracciones líquido y vapor.

13 Rectificación: generalidades y ecuaciones básicas

13.1. Introducción

13.2. Columna de rectificación de pisos

13.3. Consideraciones generales
- 13.3.1. Componentes claves. Separación y calidad
- 13.3.2. Presiones y temperaturas
- 13.3.3. Razón de reflujo y número de pisos. Límites de funcionamiento
- 13.3.4. Pisos
- 13.3.5. Columna
- 13.3.6. Accesorios e instrumentación

13.4. Ecuaciones básicas
- 13.4.1. Relación general de equilibrio
- 13.4.2. Columna global con caldera y condensador incluidos
  - 13.4.2.1. Balances de materia
  - 13.4.2.2. Balance entálpico
- 13.4.3. Sector de enriquecimiento con condensador incluido
  - 13.4.3.1. Balances de materia
  - 13.4.3.2. Balance entálpico
- 13.4.4. Sector de agotamiento con caldera incluida
  - 13.4.4.1. Balances de materia
  - 13.4.4.2. Balance entálpico
- 13.4.5. Sector de entrada de la corriente alimento comprendido entre los pisos a y $a + 1$
  - 13.4.5.1. Balances de materia
  - 13.4.5.2. Balances entálpicos
- 13.4.6. Conexión entre los sectores de enriquecimiento y agotamiento mediante el sector de entrada de la corriente alimento
  - 13.4.6.1. Balances de materia. Ecuaciones derivadas
  - 13.4.6.2. Balances entálpicos. Ecuaciones derivadas
- 13.4.7. Sectores de agotamiento y de entrada de alimento
  - 13.4.7.1. Balances de materia. Ecuaciones derivadas
  - 13.4.7.2. Balances entálpicos. Ecuaciones derivadas
- 13.4.8. Sectores de enriquecimiento, de entrada de alimento y de agotamiento. Piso óptimo de alimentación
- 13.4.9. Razón de caudales molares individuales r_i/d_i
- 13.4.10. Existencia de una segunda corriente lateral de alimentación o extracción de producto
  - 13.4.10.1. Balance de materia
  - 13.4.10.2. Balance entálpico
- 13.4.11. Sector intermedio
  - 13.4.11.1. Balance de materia
  - 13.4.11.2. Balance entálpico
- 13.4.12. Conexión entre los sectores de enriquecimiento, intermedio y agotamiento

13.1. Introducción

La rectificación es la operación de separación de los componentes de una mezcla líquida o gaseosa, más utilizada, generalmente más económica y de la que se dispone de mayor información.

— En ella, las dos fases fluidas inmiscibles entre las que se desarrolla la transferencia de materia se originan por ebullición o condensación parcial de la mezcla, líquida o vapor a separar, respectivamente.
— Debido a la gran diferencia de densidades, las fases fluyen fácilmente en contracorriente por acción de la gravedad.
— Al acumularse progresivamente los componentes más volátiles y ligeros en el vapor ascendente y los más fijos y pesados en el líquido descendente se establece un gradiente de temperatura a lo largo de la columna.

Tanto para mantener como para formar el vapor habrá que comunicar energía, tanto con el alimento, muchas veces saturado o recalentado, como por la base de la columna, mediante la caldera, o de ambos modos.

Factores limitativos:

— Intervalos de temperatura requeridos, a veces demasiado grandes o pequeños para ser económicos.
— Las presiones de operación pueden resultar demasiado elevadas o reducidas conduciendo a costes de instalación prohibitivos.
— Condiciones desfavorables de equilibrio.

Puede llevarse a cabo en columnas de relleno, pero es mucho más frecuente todavía en columnas de pisos.

13.2. Columna de rectificación de pisos

En la Figura 13.1 se representa de forma esquematizada una columna convencional donde llevar a cabo la operación de rectificación o destilación, con caldera, condensador y sectores de enriquecimiento y agotamiento. La corriente de alimentación entra en la columna con caudal A, saliendo de la misma como producto de cabeza la corriente de destilado con caudal D y como producto de fondo la corriente residual o residuo con caudal R. La corriente reflujo entra en la columna desde el condensador con caudal L_D, conociéndose la relación L_D/D, como razón de reflujo externa, para distinguirla de la relación L/V, que se conoce como razón de reflujo interna, que puede variar de etapa a etapa dentro del sector de enriquecimiento y análogamente en el sector de agotamiento. L es el caudal genérico del líquido que cae a lo largo de la columna en uno u otro sector y V es el correspondiente de vapor que asciende desde la caldera por el sector de agotamiento y continúa por el correspondiente de enriquecimiento. El caudal de calor que se extrae en el condensador se representa por q_D; mientras que el que se suministra en la caldera, se representa por q_R.

Las funciones realizadas por cada uno de los elementos constitutivos de la columna son las que se indican a continuación:

— Caldera:
  • Suministro de calor.
  • Generación de vapor de reflujo y su retorno a la columna.
  • Eliminación de una corriente líquida de producto residuo.

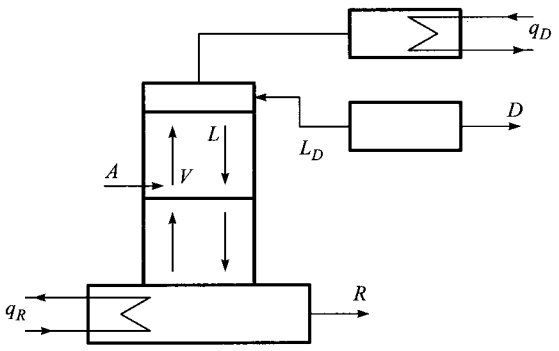


Figura 13.1. Representación esquematizada de una columna de rectificación o destilación convencional, con caldera, condensador y sectores de enriquecimiento y agotamiento.

— Pisos:

- Elementos superpuestos en columna con dispositivos para:
  - Entrada de las corrientes líquida y vapor procedentes de los pisos superior e inferior respectivamente.
  - Contacto íntimo y prolongado entre las dos fases.
  - Salida de las corrientes líquida y vapor hacia los pisos inferior y superior respectivamente.
  - Uno de los pisos intermedios, el de alimentación, divide a la columna en dos sectores: de enriquecimiento y de agotamiento respectivamente y está dotado de un dispositivo adicional para entrada de la corriente alimento.

— Condensador:

- Situado en la parte superior de la columna con dispositivos para:
  - Eliminación de calor.
  - Generación de una corriente líquida de reflujo y su retorno a la columna.
  - Eliminación de una corriente líquida o vapor, de producto destilado.

13.3. Consideraciones generales

Una operación de rectificación tiene por objeto la separación de una corriente alimento, de composición y caudal dados, en otros dos productos, destilado y residuo, con las calidades deseadas, previendo posibles variaciones de composición y caudal de la primera.

13.3.1. Componentes claves. Separación y calidad

Con una columna de rectificación solo es posible separar dos componentes de una mezcla multicomponente.

Los dos componentes cuya separación relativa se especifica, se denominan clave ligero (el más volátil) y clave pesado (el más fijo).

— Habitualmente estos componentes son dos, de puntos de ebullición contiguos en la mezcla.

— Si no fuera así y entre ellos hubiera componentes con puntos de ebullición intermedios, estos últimos se denominarían interclaves.

En el destilado de una columna convencional aparecen:

— Prácticamente la totalidad de los componentes ligeros (más volátiles que el clave ligero).
— Los porcentajes especificados de los componentes clave.
— Parte de los componentes interclave, si los hubiera.
— Y cantidades prácticamente despreciables de los componentes pesados (los menos volátiles que el clave pesado).

En el residuo se encontrarán:

— Prácticamente la totalidad de los componentes pesados.
— Los porcentajes especificados de los dos componentes clave.
— Parte de los componentes interclave, si los hubiera.
— Y cantidades prácticamente despreciables de los componentes ligeros.

En una mezcla binaria:

— Sus dos únicos componentes más y menos volátiles, constituyen los componentes clave ligero y clave pesado, respectivamente.

Para separar los c componentes de una mezcla se requerirán: $c - 1$, columnas convencionales.

Separación y calidad.

Imaginemos una mezcla ternaria, cuyos 3 componentes se numeran en orden creciente de su temperatura de ebullición.

En una columna podrán separarse casi por completo los componentes 1 y 3 proporcionando:

Un destilado con el componente 1, y un residuo con el componente 3, de baja calidad, debido a la gran cantidad de componente interclave, 2, que se distribuye en ambas corrientes.

Por el contrario puede conseguirse:

Una corriente destilado con elevada pureza del componente 1, es decir, elevada calidad, y un residuo en el que aparezca el 75% u 80% del componente 1, alcanzándose una separación muy pobre.

El aumento de calidad equivale a la elevación del coste de rectificación, y sólo se verá justificado si el valor del producto está sobre el valor del coste, de forma que haga rentable el aumento.

13.3.2. Presiones y temperaturas

Con respecto a las presiones y temperaturas a lo largo de la columna hay que tener en cuenta lo siguiente:

— Descienden desde la caldera al condensador.
— Los valores medios de estas variables son las que inicialmente deben fijarse para cualquier operación de rectificación.
— La estabilidad térmica de los componentes de la mezcla a separar puede ser el factor decisivo en la selección de la presión media a la que debe desarrollarse la rectificación.
— La presión más recomendable es la más próxima a la ordinaria que permite la condensación del vapor emergente de la columna utilizando como refrigerante en el condensador, el agua disponible a su temperatura habitual.

— Otros factores a considerar son los siguientes:

- Presión a la que se encuentra la corriente alimento.
- Presiones a las que deben suministrarse las corrientes destilado y residuo.
- Presión necesaria para romper algún azeótropo entre los componentes de la mezcla alimento.
- Etcétera.

13.3.3. Razón de reflujo y número de pisos. Límites de funcionamiento

La agudeza de una separación (la calidad de los productos obtenidos) depende:

— De la volatilidad relativa de los componentes de la mezcla alimento.
— Del reflujo utilizado.
— Del número de pisos que posee la columna.
(Reflujo y número de pisos están íntimamente relacionados.)

La corriente líquida de reflujo se representa cuantitativamente por la razón de reflujo:

— Razón de reflujo externa u operativa, L_D/D.
— Razón de reflujo interna superior, L_D/V_{M+N}.
— Razones de reflujo internas, L_P/V_{P-1}, para cualquier etapa o piso p.

Los límites de funcionamiento de una columna de destilación son los siguientes:

— Razón de reflujo externa mínima: Número de pisos infinito.
— Razón de reflujo infinita (reflujo total): Número de pisos mínimo.

En condiciones de reflujo mínimo, $L_D/D|_{\text{mín}}$, el caudal L_D es insuficiente para permitir el progresivo enriquecimiento de la corriente de vapor y de líquido en los componentes más volátiles o más fijos, respectivamente. En alguna zona de la columna, ni la corriente de vapor ni la de líquido varían sensiblemente de composición (zona de conjunción).

Se forman dos zonas de conjunción, una en cada uno de los sectores de la columna, correspondiendo a la del sector de agotamiento, la relación de reflujo de vapor, $V_R/R|$, mínima. (V_R es el caudal de vapor generado en la caldera y que se introduce en la parte inferior de la columna.)

En el caso de mezclas binarias, las dos zonas de conjunción se confunden en una única que también engloba al piso de alimentación.

Puesto que en las zonas de conjunción, cada piso sólo produce cambios infinitesimales de las composiciones de ambas fases, se comprende que en esta condición extrema se requeriría un número infinito de pisos para cualquier operación.

En condición de reflujo total, todo el vapor emergente del piso superior de la columna condensa completamente en el condensador y se retorna íntegramente a dicho piso.

Del mismo modo todo el líquido emergente del piso inferior de la columna se vaporiza completamente en la caldera y se retorna íntegramente a dicho piso.

Así, D y R, se anulan, siendo mínimo el número de pisos necesarios para conseguir una separación determinada, reflejada en las composiciones de las fases en caldera y condensador.

De lo dicho anteriormente, se infiere que la columna deberá funcionar con una relación de reflujo externa comprendida entre estos valores límites.

Su valor óptimo dependerá de factores económicos:

— Costes fijos (interés y amortización del capital e impuestos).
— Y costes de operación (energía, jornales, mantenimiento).

13.3.4. Pisos

Los objetivos al diseñar un piso son los siguientes:

— Conseguir el mejor contacto entre fases; proporcionar la máxima superficie interfacial y el máximo tiempo de contacto para favorecer los transportes de materia entre ellas.
— Permitir el paso de los caudales requeridos de vapor y líquido sin excesiva pérdida de presión y con la mayor estabilidad posible.
— Si las corrientes líquida y vapor que abandonan el piso, tras el contacto de las dos fases, estuvieran en equilibrio, el mismo constituiría un piso de equilibrio o teórico y su eficacia sería del 100%.
— El número de pisos reales necesario para alcanzar una separación determinada se obtiene calculando el número de pisos teóricos necesarios y teniendo en cuenta la eficacia individual o media de los pisos reales.

En la eficacia individual o media de un piso real influyen numerosas variables:

— De funcionamiento:

- Presión; temperatura; caudal de líquido; caudal de vapor.

— Del sistema:

- Densidad; viscosidad y tensión superficial del líquido a su temperatura de ebullición.
- Volatilidades relativas de los componentes de la mezcla.
- Difusividades de los componentes en ambas fases.

— Del piso:

- Superficies de paso del vapor.
- Espesor del piso.
- Espaciado de los pasos de vapor individuales.
- Espesores de líquido claro y espuma que debe atravesar el vapor.
- Longitud de paso del líquido.
- Gradiente de altura del líquido.
- Superficie interfacial por unidad de superficie del piso.
- Características específicas de diseño (presa de entrada, etc.).

— De la columna:

- Diámetro.
- Espaciado de los pisos.
- Disposición de las esclusas de reflujo.
- Etcétera.

Con tan gran número de variables y las indudables interacciones entre ellas, la evaluación precisa de la eficacia de los pisos resulta evidentemente complicada.

13.3.5. Columna

Los factores a considerar en su diseño son los siguientes:

— Carcasa externa: Diámetro, espesor de las paredes, etc.
— Espaciado de los pisos.
— Pasos de vapor y líquido a su través.
— Espacio libre por encima del piso superior.
— Vertedero del líquido desde el piso inferior a la caldera.
— Conducción de entrada de la corriente alimento con sus boquillas internas.
— Conducción de entrada de la corriente reflujo y su distribución por el piso superior.
— Distribuidor del vapor emergente de la caldera hacia el piso inferior, etc.

13.3.6. Accesorios e instrumentación

Entre ellos pueden citarse:

— Caldera.
— Condensador.
— Acumulador de reflujo.
— Bombas para las corrientes: Alimento, destilado, residuo y reflujo.
— Infra y superestructura.
— Aislamiento térmico.

Los instrumentos de control deben ser suficientes actuando en un cierto intervalo de las variables que implica ciertas fluctuaciones en el comportamiento estacionario de la columna de rectificación.

13.4. Ecuaciones básicas

Supóngase la columna de rectificación convencional esquematizada en la Figura 13.2:

— Adiabática.
— Pisos de equilibrio.
— Corrientes únicas de alimento, A, destilado D, y residuo R.
— Corriente alimento A, que en las condiciones sobre el piso «a» puede ser:

$$\text{líquida: } q = 1$$

$$\text{mezcla líquido y vapor: } 0 \leqslant q \leqslant 1$$

$$\text{vapor: } q = 0$$

Las fracciones molares y la entalpía molar de la corriente alimento se representarán por:

$$z_{iA} \quad , \quad \mathcal{H}_A$$

a fin de no presuponer su estado físico.

— Corriente alimento A penetra en la columna en el espacio entre los dos pisos a y $a + 1$, de la forma:

- La posible fracción de vapor se incorpora a la corriente (V_a, y_a, H_a) procedente de a, para originar ($\bar{V}_a$, $\bar{y}_a$, $\bar{H}_a$), que penetra en el piso $a + 1$, sin afectar para nada al líquido.
- La posible fracción de líquido se incorporará a la corriente (L_{a+1}, x_{ia+1}, h_{a+1}) procedente del piso $a + 1$ para originar ($\bar{L}_{a+1}$, $\bar{x}_{ia+1}$, $\bar{h}_{a+1}$) que penetra en el piso a.

— Condensador parcial o total.

- Parcial:

  Corriente de vapor V_{M+N} condensa solo parcialmente. Equivale a un piso de equilibrio:

  D: Vapor

$$y_{i_{M+N}} \neq y_{i_D} \neq x_{i_D} \quad \Rightarrow \quad y_{i_D} = k_{i_D} \cdot x_{i_D} \qquad [13.1]$$

- Total:

  Corriente vapor V_{M+N} condensa totalmente:

  D: Líquido

$$y_{i_{M+N}} = y_{i_D} = x_{i_D} \qquad [13.2]$$

  Las fracciones molares y la entalpía molar de la corriente destilado se representarán por:

$$z_{i_D} \quad , \quad \mathcal{H}_D$$

  a fin de no presuponer su estado físico.

— Caldera parcial:

Corriente líquida L_1 se vaporiza parcialmente. Equivale a un piso de equilibrio:

R: Líquido

$$y_{i_1} \neq y_{i_R} \neq x_{i_R} \quad \Rightarrow \quad y_{i_R} = k_{i_R} \cdot x_{i_R}$$

— Caldera total:

Si la corriente L_1 se vaporizase totalmente en la caldera:

$$x_{i_1} = x_{i_R} = y_{i_R}$$

— Caudales de materia y energía netos, constantes en cada sector de la columna.

En la Figura 13.2 se da la representación esquematizada de una columna de rectificación convencional con caldera, condensador, sector de enriquecimiento y sector de agotamiento. La corriente alimento entrante a la columna, A, se escinde globalmente en la corriente de destilado, D, saliente por la parte superior de la columna y la de residuo, R, también saliente por la parte inferior o de fondo de la columna.

13.4.1. Relación general de equilibrio

$$y_{ip} = k_{ip} \cdot x_{ip} \qquad [13.3]$$

donde:

y_{ip} = Fracción molar de componente i en la fase vapor, en el piso p.
x_{ip} = Fracción molar en la fase líquida, en el piso p.
k_{ip} = Constante de equilibrio de fases del componente i.

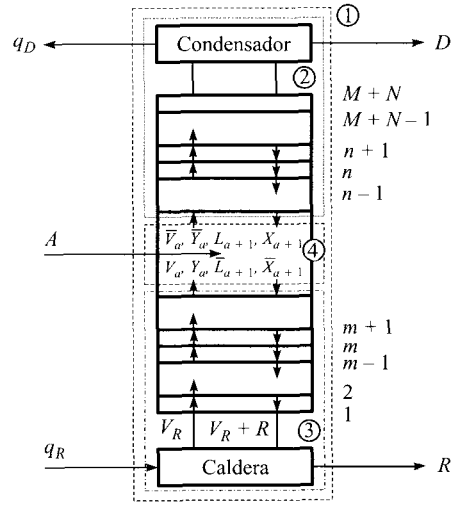


Figura 13.2. Representación esquematizada de una columna de rectificación convencional con caldera, condensador, sector de enriquecimiento y sector de agotamiento. La corriente alimento *A* se escinde globalmente en la corriente de destilado *D* y la de residuo *R*. Los números ①, ②, ③ y ④ son representativos de las superficies de control para la realización de los correspondientes balances, q_D representa el caudal de calor retirado en el condensador y q_R, el correspondiente aportado en la caldera.

Ecuaciones derivadas:

$$V_p \cdot y_{i,p} = v_{i,p} \quad \therefore \quad V_p = \sum v_{i,p} \tag{13.4}$$

$$L_p \cdot x_{i,p} = l_{i,p} \quad \therefore \quad L_p = \sum l_{i,p} \tag{13.5}$$

donde:

V_p = Caudal de vapor que sale del piso p.

L_p = Caudal de líquido que sale del piso p.

v_{ip} = Caudal del componente i en la corriente vapor que sale del piso p.

l_{ip} = Caudal del componente i en la corriente líquida que sale del piso p.

Las fracciones molares del componente i se pueden expresar como sigue:

$$y_{ip} = \frac{v_{i,p}}{V_p} = \frac{v_{ip}}{\sum v_{ip}} \tag{13.6}$$

$$x_{ip} = \frac{l_{i,p}}{L_p} = \frac{l_{ip}}{\sum l_{ip}} \tag{13.7}$$

De [13.6], [13.7] y [13.3]:

$$\frac{v_{ip}}{V_p} = k_{ip} \cdot \frac{l_{ip}}{L_p} \quad \therefore \quad v_{ip} = k_{ip} \frac{V_p}{L_p} l_{ip} = S_{ip} \cdot l_{ip} \tag{13.8}$$

$$l_{ip} = A_{ip} \cdot v_{ip} \tag{13.8a}$$

13.4.2. Columna global con caldera y condensador incluidos

13.4.2.1. Balances de materia

Total:

$$A = D + R \qquad [13.9]$$

donde:

A = Caudal molar total alimentado a la columna.
D = Caudal molar total que sale de la columna como producto destilado.
R = Caudal molar total que sale de la columna como producto de fondo o residuo.

Componente *i*:

$$Az_{iA} = Dz_{iD} + Rx_{iR} \qquad [13.10]$$

$$a_i = d_i + r_i \qquad [13.10a]$$

donde:

z_{iA} = Fracción molar de componente i en el alimento.
z_{iD} = Fracción molar de componente i en el destilado.
x_{iR} = Fracción molar de componente i en el residuo.
a_i = Caudal molar de componente i en la corriente alimento.
d_i = Caudal molar de componente i en la corriente destilado.
r_i = Caudal molar de componente i en la corriente residuo.

Considerando la condición térmica del alimento:

$$a_i = a_{iL} + a_{iV} \quad \therefore \quad Az_{iA} = (q \cdot A)x_{iA} + [(1 - q)A]y_{iA} \qquad [13.11]$$

donde:

a_{iL} = Caudal molar de componente i de la fase líquida en la corriente alimento.
a_{iV} = Caudal molar de componente i de la fase vapor en la corriente alimento.

Ecuaciones derivadas:
De [13.9] y [13.10]:

$$(D + R)z_{iA} = Dz_{iD} + Rx_{iR} \quad \therefore \quad D(z_{iA} - z_{iD}) = R(x_{iR} - z_{iA})$$

$$\therefore \quad \frac{D}{R} = \frac{x_{iR} - z_{iA}}{z_{iA} - z_{iD}} \quad \therefore \quad \frac{D}{R} = \frac{z_{iA} - x_{iR}}{z_{iD} - z_{iR}} \qquad [13.12]$$

[13.10a] → $$d_i = d_i \frac{a_i}{a_i} = \frac{\frac{a_i}{d_i}}{\left(\frac{d_i + r_i}{d_i}\right)} = \frac{a}{\left(\frac{d_i + r_i}{d_i}\right)} \quad \therefore \quad d_i = \frac{a_i}{1 + \frac{r_i}{d_i}} \qquad [13.13]$$

13.4.2.2. Balance entálpico

$$A\mathcal{H}_A = (D\mathcal{H}_D + q_D) + (Rh_R - q_R) = DM_D + RM_R \qquad [13.14]$$

$$D\mathcal{H}_D + q_D = M_D \cdot D \quad \therefore \quad M_D = \mathcal{H}_D + \frac{q_D}{D} \qquad [13.15]$$

$$Rh_R - q_R = R \cdot M_R \quad \therefore \quad M_R = h_R - \frac{q_R}{R} \qquad [13.15a]$$

Donde M_D y M_R constituyen las entalpías molares específicas referidas a D, o a R, representativas de los polos de enriquecimiento y agotamiento respectivamente.

Ecuación derivada:

De [13.9] y [13.14]:

$$(D + R)\mathcal{H}_A = DM_D + RM_R \quad \therefore \quad D(\mathcal{H}_A - M_D) = R(M_R - \mathcal{H}_A) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{D}{R} = \frac{M_R - \mathcal{H}_A}{\mathcal{H}_A - M_D} = \frac{\mathcal{H}_A - M_R}{M_D - \mathcal{H}_A} \qquad [13.16]$$

13.4.3. Sector de enriquecimiento con condensador incluido

13.4.3.1. Balances de materia

Total:

$$\bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = (D + L_D) - L_D = D \qquad [13.17]$$

D, caudal molar neto que asciende por el sector de enriquecimiento.

Componente i:

$$\bar{V}_a \cdot \bar{y}_{ia} - L_{a+1} \cdot x_{i,a+1} = \cdots = V_n \cdot y_{in} - L_{n+1} \cdot x_{i,n+1} = \cdots =$$
$$= (D + L_D)y_{i,M+N} - L_D x_{iD} = Dz_{iD} \qquad [13.18]$$

$$\bar{v}_{ia} - l_{i,a+1} = \cdots = v_{in} - l_{i,n+1} = \cdots = v_{i,M+N} - l_{iD} = d_i \qquad [13.18a]$$

d_i = Caudal neto de componente i que asciende por el sector de enriquecimiento.

Ecuaciones derivadas:

De [13.17]:

$$\frac{L_D}{D} = \frac{L_D}{V_{M+N} - L_D} \quad \therefore \quad \frac{L_D}{D} = \frac{L_D/V_{M+N}}{1 - L_D/V_{M+N}} \qquad [13.19]$$

$$\frac{L_D}{V_{M+N}} = \frac{L_D}{D + L_D} \quad \therefore \quad \frac{L_D}{V_{M+N}} = \frac{L_D/D}{1 + L_D/D} \qquad [13.20]$$

Ecuaciones que relacionan las razones de reflujo externa e interna.
De [13.18]:

$$y_{i,n} = \frac{L_{n+1}}{V_n} x_{i,n+1} + \frac{D}{V_n} z_{iD} \qquad [13.21]$$

$$\bar{y}_{i,a} = \frac{L_{a+1}}{\bar{V}_a} x_{i,a+1} + \frac{D}{\bar{V}_a} z_{iD} \qquad [13.21a]$$

o, teniendo en cuenta [13.17]:

$$y_{i,n} = \frac{L_{n+1}}{L_{n+1} + D} x_{i,n+1} + \frac{D}{L_{n+1} + D} z_{iD} \qquad [13.22]$$

$$\bar{y}_{i,a} = \frac{L_{a+1}}{L_{a+1} + D} x_{i,a+1} + \frac{D}{L_{a+1} + D} z_{iD} \qquad [13.22a]$$

De [13.17], [13.21] y [13.22]:

$$V_n \cdot y_{in} = L_{n+1} x_{i,n+1} + D z_{iD} \quad \therefore \quad (L_{n+1} + D) y_{in} = L_{n+1} x_{i,n+1} + D z_{iD} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{z_{iD} - y_{in}}{y_{in} - x_{i,n+1}} \qquad [13.23]$$

$$V_n \cdot y_{in} = L_{n+1} x_{i,n+1} + (V_n - L_{n+1}) z_{iD} \quad \therefore \quad \frac{L_{n+1}}{V_n} (z_{iD} - x_{i,n+1}) = z_{iD} - y_{in} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{L_{n+1}}{V_n} = \frac{z_{iD} - y_{in}}{y_{iD} - x_{i,n+1}} \qquad [13.24]$$

De [13.18a]:

$$\frac{v_{in}}{d_i} = \frac{l_{i,n+1} + d_i}{d_i} \quad \therefore \quad \frac{v_{in}}{d_i} = \frac{l_{i,n+1}}{d_i} + 1 \qquad [13.25]$$

$$\frac{v_{i,M+N}}{d_i} = \frac{l_{i,D}}{d_i} + 1 \qquad [13.25a]$$

$$\frac{\bar{v}_{ia}}{d_i} = \frac{l_{i,a+1}}{d_i} + 1 \qquad [13.25b]$$

De [13.8a], [13.25] y [13.25a] (si condensador parcial) y [13.25b]:

[13.8a] $\rightarrow$

$$l_{in} = A_{in} \cdot v_{in} \xrightarrow{[13.25]} \frac{v_{in}}{d_i} = A_{i,n+1} \frac{v_{i,n+1}}{d_i} + 1 \qquad [13.26]$$

$$l_{iD} = A_{iD} \cdot d_i \xrightarrow{[13.25a]} \frac{v_{i,M+N}}{d_i} = A_{iD} + 1 \qquad [13.26a]$$

$$l_{i,a+1} = A_{i,a+1} \cdot v_{i,a+1} \xrightarrow{[13.25b]} \frac{\bar{v}_{ia}}{d_i} = A_{ia+1} \frac{v_{i,a+1}}{d_i} + 1 \qquad [13.26b]$$

Aplicando [13.26b] reiteradamente a los sucesivos pisos del sector de enriquecimiento a partir del inferior:

$$a + 1 = M + 1$$

sustituyendo la razón $\left[\frac{v_{i,a+1}}{d_i}\right] = \left(\frac{v_{i,M+1}}{d_i}\right)$, del primer término de su segundo miembro, por el segundo miembro de la misma ecuación aplicado al piso inmediatamente superior, y así sucesivamente:

$$\frac{\bar{v}_{ia}}{d_i} = A_{i,M+1}\left[A_{i,M+2}\frac{v_{i,M+2}}{d_i} + 1\right] + 1 = A_{i,M+1}A_{i,M+2}\left[A_{i,M+3}\frac{v_{i,M+3}}{d_i} + 1\right] + A_{i,M+1} + 1 =$$

$$= A_{i,M+1}A_{i,M+2}A_{i,M+3}\left[A_{i,M+4}\frac{v_{i,M+4}}{d_i} + 1\right] + A_{i,M+1}A_{i,M+2} + A_{i,M+1} + 1 =$$

$$= A_{i,M+1}A_{i,M+2}A_{i,M+3}\cdots A_{i,M+N+1}\frac{d_i}{d_i} + A_{i,M+1}A_{i,M+2}\cdots A_{i,M+N} =$$

$$= A_{i,M+1}A_{i,M+2}A_{i,M+N-1} + A_{i,M+1}A_{i,M+2}\cdots A_{i,M+N-2} + \cdots +$$

$$+ A_{i,M+1}A_{i,M+2}A_{i,M+3} + \cdots + A_{i,M+N+1} = \phi_{M+1,D}(A_i) \qquad [13.27]$$

$\phi_{M+1,D}(A_1)$: Serie indicada de factores de absorción A_i, desde el piso inferior del sector de enriquecimiento al condensador.

Definiendo el producto de factores de absorción:

$$\Pi_{M+1,M+N+1}(A_i) = A_{i,M+1}A_{i,M+2}\cdots A_{i,M+N+1} \qquad [13.28]$$

De [13.27] y [13.28]:

$$\frac{\bar{v}_{ia}}{d_i} = \phi_{M+1,D}(A_i) = \phi_{M+1,M+N}(A_i) + \Pi_{M+1,D}(A_i) =$$

$$= \phi_{M+1,M+N}(A_i) + A_{iD}\Pi_{M+1,M+N}(A_i) \qquad [13.29]$$

$$\frac{v_{ia}}{d_i} = \phi_{M+2,D}(A_i) = \phi_{M+2,M+N}(A_i) + \Pi_{M+2,D}(A_i) =$$

$$= \phi_{M+2,M+N}(A_i) + A_{iD}\Pi_{M+2,M+N}(A_i) \qquad [13.29a]$$

13.4.3.2. Balance entálpico

$$\bar{V}_a \cdot \bar{H}_a - L_{a+1}h_{a+1} = \cdots = V_nH_n - L_{n+1}h_{n+1} = \cdots$$

$$= (D + L_D)H_{M+N} - L_Dh_D = D\mathcal{H}_D + q_D = DM_D \qquad [13.30]$$

Que representa el caudal entálpico neto que asciende por el sector de enriquecimiento.

M_D = Entalpía específica de la corriente de materia neta ascendente por dicho sector.

Ecuaciones derivadas:

De [13.17] y [13.30]:

$$V_n = L_{n+1} + D \rightarrow (L_{n+1} + D)H_n = L_{n+1}h_{n+1} + DM_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{n+1}(H_n - h_{n+1}) = D(M_D - H_n) \quad \therefore \quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{M_D - H_n}{H_n - h_{n+1}} \qquad [13.31]$$

$$\frac{L_D}{D} = \frac{M_D - H_{M+N}}{H_{M+N} - h_D} \qquad [13.31a]$$

$$\frac{L_{a+1}}{D} = \frac{M_D - \bar{H}_a}{\bar{H}_a - h_{a+1}} \qquad [13.31b]$$

o bien:

$$D = V_n - L_{n+1} \rightarrow V_n H_n - L_{n+1} h_{n+1} = (V_n - L_{n+1})D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{n+1}(M_D - h_{n+1}) = V_n(M_D - H_n) \quad \therefore \quad \frac{L_{n+1}}{V_n} = \frac{M_D - H_n}{M_D - h_{n+1}} \qquad [13.32]$$

$$\frac{L_D}{V_{M+N}} = \frac{M_D - H_{M+N}}{M_D - h_D} \qquad [13.32a]$$

$$\frac{L_{a+1}}{\bar{V}_a} = \frac{M_D - \bar{H}_a}{M_D - h_{a+1}} \qquad [13.32b]$$

[13.18a] $\Rightarrow$

$$V_n H_n = \sum_{i=1}^{c} H_{in} \cdot v_{in} = \sum_{i=1}^{c} H_{in}(l_{i,n+1} + d_i) =$$

$$= L_{n+1} \sum_{i=1}^{c} H_{in} \cdot x_{i,n+1} + D \sum_{i=1}^{c} H_{in} \cdot x_{iD} \qquad [13.33]$$

De [13.30] y [13.33]:

$$V_n H_n = L_{n+1} h_{n+1} + DM_D = L_{n+1} \sum_{i=1}^{c} H_{in} \cdot x_{i,n+1} + D \sum_{i=1}^{c} H_{in} x_{iD} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{n+1}\left[\sum_{i=1}^{c} H_{in} x_{i,n+1} - h_{n+1}\right] = D\left[M_D - \sum_{i=1}^{c} H_{in} x_{iD}\right] \quad \therefore$$

$$\frac{L_{n+1}}{D} = \frac{M_D - \sum_{i=1}^{c} H_{in} x_{iD}}{\sum_{i=1}^{c} H_{in} x_{i,n+1} - h_{n+1}} \qquad [13.34]$$

$$\frac{L_D}{D} = \frac{M_D - \sum_{i=1}^{c} H_{i,M+N} x_{iD}}{\sum_{i=1}^{c} H_{i,M+N} x_{iD} - h_D} \qquad [13.34a]$$

$$\frac{L_{a+1}}{D} = \frac{M_D - \sum_{i=1}^{c} \bar{H}_{ia} x_{iD}}{\sum_{i=1}^{c} \bar{H}_{ia} x_{i,a+1} - h_{a+1}} \qquad [13.34b]$$

13.4.4. Sector de agotamiento con caldera incluida

13.4.4.1. Balances de materia

Total:

$$\bar{L}_{a+1} - V_a = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = (R + V_R) - V_R = R \qquad [13.35]$$

R = Caudal molar neto de materia que desciende por el sector de agotamiento.

Componente *i*:

$$\bar{L}_{a+1}\bar{x}_{i,a+1} - V_a y_{ia} = \cdots = L_{m+1}x_{i,m+1} - V_m y_{im} = \cdots = (R + V_R)x_{i1} - V_R y_{iR} = Rx_{iR} \qquad [13.36]$$

$$\bar{l}_{i,a+1} - v_{ia} = l_{i,m+1} - v_{im} = \cdots = l_{i1} - v_{iR} = r_i \qquad [13.36a]$$

Ecuaciones derivadas:

De [13.35]:

$$\frac{V_R}{R} = \frac{V_R}{L_1 - V_R} \quad \therefore \quad \frac{V_R}{R} = \frac{V_R/L_1}{1 - V_R/L_1} \qquad [13.37]$$

$$\frac{V_R}{L_1} = \frac{V_R}{R - V_R} \quad \therefore \quad \frac{V_R}{L_1} = \frac{V_R/R}{1 - V_R/R} \qquad [13.38]$$

Ecuaciones de relación de las razones de reflujo externa e interna en el sector de agotamiento.
De [13.36]:

$$y_{im} = \frac{L_{m+1}}{V_m} x_{i,m+1} - \frac{R}{V_m} x_{iR} \qquad [13.39]$$

$$y_{ia} = \frac{\bar{L}_{a+1}}{V_a} \bar{x}_{i,a+1} - \frac{R}{V_a} x_{iR} \qquad [13.39a]$$

De [13.35], [13.39], [13.39a]:

$$y_{im} = \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R} x_{i,m+1} - \frac{R}{L_{m+1} - R} x_{iR} \qquad [13.40]$$

$$y_{ia} = \frac{\bar{L}_{a+1}}{\bar{L}_{a+1} - R} \bar{x}_{i,a+1} - \frac{R}{\bar{L}_{a+1} - R} x_{iR} \qquad [13.40a]$$

De [13.35], [13.39] y [13.40]:

$$(L_{m+1} - R)y_{im} = L_{m+1}x_{i,m+1} - Rx_{iR} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{m+1}(y_{im} - x_{i,m+1}) = R(y_{im} - x_{iR}) \quad \Rightarrow \quad \frac{L_{m+1}}{R} = \frac{y_{im} - x_{iR}}{y_{im} - x_{i,m+1}} \qquad [13.41]$$

$$V_m y_{im} = L_{m+1}x_{i,m+1} - (L_{m+1} - V_n)x_{iR} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad V_n(y_{iR} - x_{iR}) = L_{m+1}(x_{i,m+1} - x_{iR}) \quad \Rightarrow \quad \frac{L_{m+1}}{V_m} = \frac{y_{im} - x_{iR}}{x_{i,m+1} - x_{iR}} \qquad [13.42]$$

De [13.36a]:

$$\frac{l_{i,m+1}}{r_i} = \frac{v_{im} + r_i}{r_i} \quad \therefore \quad \frac{l_{i,m+1}}{r_i} = \frac{v_{im}}{r_i} + 1 \qquad [13.43]$$

$$\frac{l_{i1}}{r_i} = \frac{v_{iR}}{r_i} + 1 \qquad [13.43a]$$

$$\frac{\overline{l}_{i,a+1}}{r_i} = \frac{v_{ia}}{r_i} + 1 \qquad [13.43b]$$

De [13.8], [13.43], [13.43a] y [13.43b]:

$$v_{ip} = S_{ip} l_{ip} \quad \Rightarrow \quad \frac{l_{i,m+1}}{r_i} = S_{im} \frac{l_{im}}{r_i} + 1 \qquad [13.44]$$

$$\frac{l_{i1}}{r_i} = S_{iR} \frac{r_i}{r_i} + 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{l_{i1}}{r_i} = S_{iR} + 1 \qquad [13.44a]$$

$$\frac{\overline{l}_{i,a+1}}{r_i} = S_{ia} \frac{l_{ia}}{r_i} + 1 \qquad [13.44b]$$

Aplicando [13.44b] a los sucesivos pisos del sector de agotamiento a partir de $a = M$, sustituyendo la razón $\frac{l_{ia}}{r_i} = \frac{l_{iM}}{r_i}$, del primer término del segundo miembro, por su igual, segundo miembro de la ecuación aplicado al piso inmediato inferior y así sucesivamente:

$$\frac{\overline{l}_{i,a+1}}{r_i} = S_{i,M}\left[S_{i,M-1} \frac{l_{i,M-1}}{r_i} + 1\right] + 1 = S_{iM} \cdot S_{i,M-1}\left[S_{i,M-2} \frac{l_{i,M-2}}{r_i} - 1\right] +$$

$$+ S_{iM} + 1 = S_{iM} \cdot S_{i,M-2}\left[S_{M-3} \frac{l_{i,M-3}}{r_i} + 1\right] + S_{iM} \cdot S_{i,M-1} + S_{iM} + 1 =$$

$$= \cdots = S_{iM} \cdot S_{i,M-1} \cdot S_{i,M-2} \cdots S_{iR} \frac{r_i}{r_i} + S_{iM} \cdot S_{i,m-1} \cdot S_{i,m-2} \cdots S_{i1} +$$

$$+ S_{iM} \cdot S_{i,M-1} \cdot S_{iM-2} \cdots S_{i2} + S_{iM} \cdot S_{i,m-1} \cdot S_{i,m-2} \cdots S_{i3} + \cdots + S_{iM} \cdot S_{i,M-1} + S_{iM} + 1 \quad \therefore$$

$$\frac{\overline{l}_{i,a+1}}{r_i} = 1 + S_{i,M} + S_{iM} \cdot S_{i,M-1} + S_{iM} \cdot S_{i,M^{-1}} \cdot S_{i,M-2} + \cdots + S_{iM} \cdots S_{iR} = \phi_{M,R}(S_i) \qquad [13.45]$$

$\phi_{M,R}(S_i)$: Serie indicada de los factores de desabsorción S_i, desde el piso $M = a$, al cero o caldera, R.

Si se define el producto de factores de desabsorción:

$$\Pi_{M,R}(S_i) = S_{iR} S_{i1} S_{i2} \cdots S_{iM} \qquad [13.46]$$

De [13.45] y [13.46]:

$$\frac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i} = \phi_{M,R}(S_i) = \phi_{M,1}(S_i) + \phi_{M,R}(S_i) = \phi_{M-1}(S_i) + S_i\Pi_{M,1}(S_i) \qquad [13.47]$$

$$\therefore \quad \frac{l_{i,a+1}}{r_i} = \phi_{M-1,R}(S_i) = \phi_{M-1,1}(S_i) + \Pi_{M-1,R}(S_i) = \phi_{M-1,1}(S_i) + S_{iR}\Pi_{M-1,1}(S_i) \qquad [13.47a]$$

13.4.4.2. Balance entálpico

$$\bar{L}_{a+1} \cdot \bar{h}_{a+1} - V_a H_a = \cdots = L_{m+1} \cdot h_{m+1} - V_m H_m = \cdots =$$

$$= L_1 h_1 - V_R H_R = (R + V_R)h_1 - V_R H_R = Rh_R - q_R = RM_R \qquad [13.48]$$

Que representa el caudal entálpico neto que desciende por el sector de agotamiento.

M_R = Entalpía específica de la corriente de materia neta que desciende por el sector de agotamiento.

Ecuaciones derivadas:

De [13.35] y [13.48]:

$$L_{m+1} - V_m = R \quad \therefore \quad V_m = L_{m+1} - R$$

$$L_{m+1}h_{m+1} - (L_{m+1} - R)H_m = RM_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{m+1}(h_{m+1} - H_m) = R(M_R - H_m) \quad \therefore \quad \frac{L_{m+1}}{R} = \frac{H_m - M_R}{H_m - h_{m+1}} \qquad [113.49]$$

$$\frac{L_1}{R} = \frac{H_R - M_R}{H_R - h_1} \qquad [13.49a]$$

$$\bar{L}_{a+1} - V_a = R \quad \therefore \quad V_a = \bar{L}_{a+1} - R$$

$$\bar{L}_{a+1}\bar{h}_{a+1} - (\bar{L}_{a+1} - R)H_a = RM_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \bar{L}_{a+1}(\bar{h}_{a+1} - H_a) = R(M_R - H_a) \quad \therefore \quad \frac{\bar{L}_{a+1}}{R} = \frac{H_a - M_R}{H_a - \bar{h}_{a+1}} \qquad [13.49b]$$

o bien:

$$L_{m+1} - V_m = R$$

$$L_{m+1}h_{m+1} - V_m H_m = (L_{m+1} - V_m)M_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{m+1}(h_{m+1} - M_R) = V_m(H_m - M_R) \quad \therefore \quad \frac{L_{m+1}}{V_m} = \frac{H_m - M_R}{h_{m+1} - M_R} \qquad [13.50]$$

$$\frac{L_1}{V_R} = \frac{H_R - M_R}{h_1 - M_R} \qquad [13.50a]$$

$$\frac{\bar{L}_{a+1}}{V_a} = \frac{H_a - M_R}{\bar{h}_{a+1} - M_R} \qquad [13.50b]$$

La entalpía del líquido que abandona $m + 1$, teniendo en cuenta [13.36a], será:

$$L_{m+1}h_{m+1} = \sum_{i=1}^{c} h_{i,m+1} \cdot l_{i,m+1} = \sum_{i=1}^{c} h_{i,m+1}(v_{im} + r_i) =$$

$$= V_m \sum_{i=1}^{c} h_{i,m+1} \cdot y_{im} + R \sum_{i=1}^{c} h_{i,m+1} x_{iR} \qquad [13.51]$$

De [13.48] y [13.51]:

$$L_{m+1}h_{m+1} - V_m H_m = RM_R$$

$$\left[V_m \sum_{i=1}^{c} h_{i,m+1} y_{im} + R \sum_{i=1}^{c} h_{i,m+1} x_{iR}\right] - V_m H_m = RM_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad V_m\left[\sum_{i=1}^{c} h_{i,m+1} \cdot y_{im} - H_m\right] = R\left[M_R - \sum_{i=1}^{c} h_{i,m+1} \cdot x_{iR}\right] \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{V_m}{R} = \frac{\sum_{i=1}^{c} h_{i,m+1} \cdot x_{iR} - M_R}{H_m - \sum_{i=1}^{c} h_{i,m+1} \cdot y_{im}} \qquad [13.52]$$

Por otra parte:

$$L_1 h_1 - V_R H_R = RM_R$$

$$\left[V_R \sum_{i=1}^{c} h_{i1} y_{iR} + R \sum_{i=1}^{c} h_{i1} x_{iR}\right] - V_R H_R = RM_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad V_R\left[\sum_{i=1}^{c} h_{i1} \cdot y_{iR} - H_R\right] = R\left[M_R - \sum_{i=1}^{c} h_{i1} \cdot x_{iR}\right] \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{V_R}{R} = \frac{\sum_{i=1}^{c} h_{i1} \cdot x_{iR} - M_R}{H_R - \sum_{i=1}^{c} h_{i1} \cdot y_{iR}} \qquad [13.52a]$$

$$\bar{L}_{a+1}\bar{h}_{a+1} - V_a H_a = RM_R$$

$$\left[V_a \sum_{i=1}^{c} \bar{h}_{i,a+1} y_{ia} + R \sum_{i=1}^{c} \bar{h}_{i,a+1} x_{iR}\right] - V_a H_a = RM_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad V_a\left[\sum_{i=1}^{c} \bar{h}_{i,a+1} \cdot y_{ia} - H_a\right] = R\left[M_R - \sum_{i=1}^{c} \bar{h}_{i,a+1} \cdot x_{iR}\right] \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{V_a}{R} = \frac{\sum_{i=1}^{c} \bar{h}_{i,a+1} \cdot x_{iR} - M_R}{H_a - \sum_{i=1}^{c} \bar{h}_{i,a+1} \cdot y_{ia}} \qquad [13.52b]$$

13.4.5. Sector de entrada de la corriente alimento comprendido entre los pisos *a* y *a* + 1

13.4.5.1. Balances de materia

Total:

$$(\bar{L}_{a+1} - L_{a+1}) + (\bar{V}_a - V_a) = A \quad \therefore \quad \frac{\bar{L}_{a+1} - L_{a+1}}{A} + \frac{\bar{V}_a - V_a}{A} = 1 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad q + (1 - q) = 1 \qquad [13.53]$$

— Fase líquida:

$$\bar{L}_{a+1} = L_{a+1} + q \cdot A \qquad [13.54]$$

— Fase vapor:

$$\bar{V}_a = V_a + (1 - q)A \qquad [13.55]$$

Componente *i*:

— Fase líquida:

$$\bar{L}_{a+1}\bar{x}_{i,a+1} = L_{a+1}x_{i,a+1} + q \cdot A \cdot x_{iA} \qquad [13.56]$$

$$\bar{l}_{i,a+1} = l_{i,a+1} + a_{iL} \qquad [13.56a]$$

— Fase vapor:

$$\bar{V}_a\bar{y}_{ia} = V_a y_{ia} + (1 - q) \cdot A \cdot y_{iA} \qquad [13.57]$$

$$\bar{v}_{ia} = v_{ia} + a_{iV} \qquad [13.57a]$$

13.4.5.2. Balances entálpicos

— Fase líquida:

$$\bar{L}_{a+1}\bar{h}_{a+1} = L_{a+1}h_{i,a+1} + q \cdot A \cdot h_A \qquad [13.58]$$

— Fase vapor:

$$\bar{V}_a\bar{H}_a = V_a H_a + (1 - q) \cdot A \cdot H_A \qquad [13.59]$$

13.4.6. Conexión entre los sectores de enriquecimiento y agotamiento mediante el sector de entrada de la corriente alimento

13.4.6.1. Balances de materia. Ecuaciones derivadas

Total:

$$\left.\begin{array}{ll}[11.17]: & \bar{V}_a - L_{a+1} = D \\ [13.55]: & \bar{V}_a = V_a + (1-q)A\end{array}\right\} \quad [V_a + (1-q)A] - L_{a+1} = D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{a+1} = V_a + (1-q)A - D \qquad [13.60]$$

Teniendo en cuenta [13.9]:

$$[13.9]: \quad A = D + R \quad ; \quad L_{a+1} = V_a + (1-q)A - (A-R) \quad \therefore$$

$$L_{a+1} = V_a - q \cdot A + R \qquad [13.60a]$$

Componente *i*:

$$\left.\begin{array}{ll}[13.18]: & \bar{V}_a \cdot \bar{y}_{ia} - L_{a+1} \cdot x_{i,a+1} = D \cdot z_{iD} \\ [13.57]: & \bar{V}_a \cdot \bar{y}_{ia} = V_a \cdot y_{ia} + (1-q)A \cdot y_{iA}\end{array}\right\}$$

$$[V_a y_{ia} + (1-q)A y_{iA}] - L_{a+1} x_{i,a+1} = D z_{iD} \qquad [13.61]$$

$$(v_{ia} + a_{iV}) - l_{i,a+1} = d_i \qquad [13.61a]$$

$$\left.\begin{array}{ll}[13.25b]: & \dfrac{\bar{v}_{ia}}{d_i} = \dfrac{l_{i,a+1}}{d_i} + 1 \\ [13.57a]: & \bar{v}_{ia} = v_{ia} + a_{iV}\end{array}\right\} \quad \frac{v_{ia} + a_{iV}}{d_i} = \frac{l_{i,a+1}}{d_i} + 1 \qquad [13.62]$$

$$\left.\begin{array}{ll}[13.26b]: & \dfrac{\bar{v}_{ia}}{d_i} = A_{i,a+1}\dfrac{v_{i,a+1}}{d_i} + 1 \\ [13.57a]: & \bar{v}_{ia} = v_{ia} + a_{iV}\end{array}\right\} \quad \frac{v_{ia} + a_{iV}}{d_i} = A_{i\,a+1}\frac{v_{i,a+1}}{d_i} + 1 \qquad [13.63]$$

$$\left.\begin{array}{ll}[13.27b]: & \dfrac{\bar{v}_{ia}}{d_i} = \phi_{M+1,D}(A_i) \\ [13.57a]: & \bar{v}_{ia} = v_{ia} + a_{iV}\end{array}\right\} \quad \frac{v_{ia} + a_{iV}}{d_i} = \phi_{M+1,D}(A_i) \qquad [13.64]$$

13.4.6.2. Balances entálpicos. Ecuaciones derivadas

$$\left.\begin{array}{ll}[13.30): & \bar{V}_a \bar{H}_a - L_{a+1} \cdot \bar{h}_{a+1} = D \cdot M_D \\ [13.59]: & \bar{V}_a \cdot \bar{H}_a = V_a H_a + (1-q)A \cdot H_A\end{array}\right\} \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad [V_a H_a + (1-q)A H_A] - L_{a+1} h_{a+1} = D M_D \qquad [13.65]$$

Eliminando V_a, mediante [13.60]:

$$[13.60]: \quad L_{a+1} = V_a + (1 - q)A - D \xrightarrow{[13.65]}$$

$$\xrightarrow{[13.65]} \{[L_{a+1} - (1 - q)A + D]H_A + (1 - q)AH_A\} - L_{a+1}h_{a+1} = DM_D$$

$$\therefore \quad L_{a+1}(H_a - h_{a+1}) + (1 - q)A(H_A - H_a) = D(M_D - H_a) \qquad [13.66]$$

La entalpía del vapor que abandona a, teniendo en cuenta [13.61a], puede expresarse:

$$V_aH_a = \sum_{i=1}^{c} H_{ia} \cdot v_{ia} = \sum_{i=1}^{c} H_{ia}(d_i + l_{i,a+1} - a_{iV}) =$$

$$= D \sum_{i=1}^{c} H_{ia}z_{iD} + L_{a+1} \sum_{i=1}^{c} H_{ia}x_{i,a+1} - (1 - q)A \sum_{i=1}^{c} H_{ia}y_{i1} \qquad [13.67]$$

De [13.65] y [13.67]:

$$[13.65]: \quad [V_aH_a + (1 - q)AH_A] - L_{a+1}h_{a+1} = DM_D$$

$$\left[D \sum_{i=1}^{c} H_{ia}z_{iD} + L_{a+1} \sum_{i=1}^{c} H_{ia}x_{i,a+1} - (1 - q)A \sum_{i=1}^{c} H_{ia}y_{ia}\right] + (1 - q)AH_A - L_{a+1}h_{a+1} = DM_D$$

$$\therefore \quad L_{a+1}\left[\sum_{i=1}^{c} H_{ia}x_{i,a+1} - h_{a+1}\right] + (1 - q)A\left[H_A - \sum_{i=1}^{c} H_{ia}y_{iA}\right] =$$

$$= D\left[M_D - \sum_{i=1}^{c} H_{ia}z_{iD}\right] \qquad [13.68]$$

13.4.7. Sectores de agotamiento y de entrada de alimento

13.4.7.1. Balances de materia. Ecuaciones derivadas

Total:

$$\left.\begin{array}{l} [13.35]: \quad \bar{L}_{a+1} - V_a = R \\ [13.54]: \quad \bar{L}_{a+1} = L_{a+1} + qA \end{array}\right\}$$

$$[L_{a+1} + qA] - V_a = R \quad \therefore \quad V_a = L_{a+1} + qA - R \qquad [13.69]$$

y teniendo en cuenta [13.9]:

$$[13.9]: \quad A = D + R \rightarrow V_a = L_{a+1} + qA - L_A - D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad V_a = L_{a+1} - (1 - q)A + D \qquad [13.69a]$$

Componente i:

$$\left.\begin{array}{ll}[13.36]: & \bar{L}_{a+1}\bar{x}_{i,a+1} - V_a y_{ia} = Rx_{iR} \\ [13.56] & \bar{L}_{a+1}\bar{x}_{i,a+1} = L_{a+1}x_{i,a+1} + qAx_{iA}\end{array}\right\}$$

$$\Rightarrow \quad [L_{a+1}x_{i,a+1} + qAx_{iA}] - V_a y_{ia} = Rx_{iR} \qquad [13.70]$$

$$\therefore \quad (l_{i,a+1} + a_{iL}) - v_{ia} = r_i \qquad [13.70a]$$

$$\left.\begin{array}{ll}[13.43b]: & \dfrac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i} = \dfrac{v_{ia}}{r_i} + 1 \\ [13.56a]: & \bar{l}_{i,a+1} = l_{i,a+1} + a_{iL}\end{array}\right\} \frac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{r_i} = \frac{v_{ia}}{r_i} + 1 \qquad [13.71]$$

$$\left.\begin{array}{ll}[13.44b]: & \dfrac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i} = S_{ia}\dfrac{l_{ia}}{r_i} + 1 \\ [13.56a]: & \bar{l}_{i,a+1} = l_{i,a+1} + a_{iL}\end{array}\right\} \frac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{r_i} = S_{ia}\frac{l_{ia}}{r_i} + 1 \qquad [13.72]$$

$$\left.\begin{array}{ll}[13.45]: & \dfrac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i} = \phi_{M,R}(S_i) \\ [13.56a]: & \bar{l}_{i,a+1} = l_{i,a+1} + a_{iL}\end{array}\right\} \frac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{r_i} = \phi_{M,R}(S_i) \qquad [13.73]$$

13.4.7.2. Balances entálpicos. Ecuaciones derivadas

$$\left.\begin{array}{ll}[13.48): & \bar{L}_{a+1}\cdot\bar{h}_{a+1} - V_a\cdot H_a = R\cdot M_R \\ [13.58]: & \bar{L}_{a+1}\cdot\bar{h}_{a+1} = L_{a+1}h_{a+1} + q\cdot A\cdot h_A\end{array}\right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad [L_{a+1}h_{a+1} + qAh_A] - V_a H_a = RM_R \qquad [13.74]$$

Eliminando L_{a+1}, mediante [13.69]:

$$[13.69]: \quad V_a = L_{a+1} + qA - R \quad \therefore \quad L_{a+1} = V_a - qA + R$$

$$[(V_a - qA + R)h_{a+1} + qAh_A] - V_a H_a = RM_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad V_a(H_a - h_{a+1}) + qA(h_{a+1} - h_A) = R(h_{a+1} - M_R) \qquad [13.75]$$

La entalpía del líquido que abandona $a + 1$, teniendo en cuenta [13.70a] puede expresarse:

$$[13.70a]: \quad [l_{i,a+1} + a_{iL}) - v_{ia} = r_i$$

$$L_{a+1}h_{a+1} = \sum_{i=1}^{c} h_{i,a+1}\cdot l_{i,a+1} = \sum_{i=1}^{c} h_{i,a+1}(r_i + v_{ia} - a_{iL}) =$$

$$= R\sum_{i=1}^{c} h_{i,a+1}x_{iR} + V_a\sum_{i=1}^{c} h_{i,a+1}y_{ia} - qA\sum_{i=1}^{c} h_{i,a+1}x_{iA} \qquad [13.76]$$

Por otra parte, teniendo en cuenta:

$$[13.74]: \quad (L_{a+1}h_{a+1} + qAh_A) - V_a H_a = RM_R$$

$$[13.76]: \quad L_{a+1}h_{a+1} = R\sum_{i=1}^{c} h_{i,a+1}x_{iR} + V_a\sum_{i=1}^{c} h_{i,a+1}y_{ia} - qA\sum_{i=1}^{c} h_{i,a+1}x_{iA}$$

$$\therefore \quad \left\{\left[R\sum_{i=1}^{c} h_{i,a+1}x_{iR} + V_a\sum_{i=1}^{c} h_{i,a+1}y_{ia} - qA\sum_{i=1}^{c} h_{i,a+1}x_{iA}\right] + qAh_A\right\} - V_aH_a = RM_R$$

$$\therefore \quad V_a\left[H_a - \sum_{i=1}^{c} h_{i,a+1}y_{ia}\right] + qA\left[\sum_{i=1}^{c} h_{i,a+1}x_{iA} - h_A\right] = R\left[\sum_{i=1}^{c} h_{i,a+1}x_{iR} - M_R\right] \qquad [13.77]$$

13.4.8. Sectores de enriquecimiento, de entrada de alimento y de agotamiento. Piso óptimo de alimentación

Recordemos las Ecuaciones [13.21a] y [13.39a]:

$$[13.21a]: \quad \bar{y}_{ia} = \frac{L_{a+1}}{\bar{V}_a}x_{i,a+1} + \frac{D}{\bar{V}_a}z_{iD}$$

$$[13.39a]: \quad y_{ia} = \frac{\bar{L}_{a+1}}{V_a}\bar{x}_{i,a+1} - \frac{R}{V_a}x_{iR}$$

Gilliland resolvió [13.21a] y [13.39a] aplicadas a los componentes clave, a fin de encontrar para los dos pisos a y $a + 1$, las fracciones x e y coincidentes para los sectores de enriquecimiento y agotamiento. Llegó a la siguiente expresión:

$$\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{\text{coincidentes}} = \frac{a_{cl} + \dfrac{A}{V}(1-q)r_{cl}}{a_{cp} + \dfrac{A}{V}(1-q)r_{cp}} \qquad [13.78]$$

donde:

x_{cl} = Fracción molar del componente clave ligero.
x_{cp} = Fracción molar del componente clave pesado.
a_{cl} = Caudal molar de componente clave ligero alimentado.
a_{cp} = Caudal molar de componente clave pesado alimentado.
r_{cl} = Caudal molar de componente clave ligero en el residuo.
r_{cp} = Caudal molar de componente clave pesado en el residuo.

Definió el piso de alimentación óptimo, a, como aquél que junto a su inmediato superior $a + 1$, presentan unas razones $\left(\dfrac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)$ tales que encuadran la razón de fracciones molares coincidentes [13.78], es decir:

$$\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{\text{coincidentes}} \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1} \qquad [13.79]$$

Si $q = 1$, de [13.78] y [13.79]:

$$q = 1: \quad \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_A \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1} \qquad [13.80]$$

Si $0 < q < 1$, análogamente:

$$0 < q < 1: \quad \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{qA} \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1} \qquad [13.81]$$

Si $q = 0$, el piso de alimentación sería el $a + 1$, es decir:

$$q = 0: \quad \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1} \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{\text{coincidentes}} \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+2} \qquad [13.82]$$

$$\therefore \quad q = 0: \quad \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1} \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{\text{líquido en equilibrio con } A} \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+2} \qquad [13.83]$$

13.4.9. Razón de caudales molares individuales r_i/d_i

Teniendo en cuenta la Ecuación [13.57a]:

$$[13.57a]: \quad \bar{v}_{ia} = v_{ia} + a_{iV} \quad ; \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{r_i}{d_i}\frac{\bar{v}_{ia}}{\bar{v}_{ia}} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\frac{\bar{v}_{ia}}{d_i}\right)}{\left(\frac{v_{ia} + a_{iV}}{r_i}\right)} = \frac{\left(\frac{\bar{v}_{ia}}{d_i}\right)}{\left(\frac{v_{ia}}{r_i}\right) + \left(\frac{a_{iV}}{r_i}\right)} \qquad [13.84]$$

$$[13.56a]: \quad \bar{l}_{i,a+1} = l_{i,a+1} + a_{iL} \quad ; \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{r_i}{d_i}\frac{\bar{l}_{i,a+1}}{\bar{l}_{i,a+1}} = \frac{\bar{l}_{i,a+1}/d_i}{\bar{l}_{i,a+1}/r_i} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\frac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{d_i}\right)}{\left(\frac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i}\right)} = \frac{\left(\frac{l_{i,a+1}}{d_i}\right) + \left(\frac{a_{iL}}{d_i}\right)}{\left(\frac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i}\right)} \qquad [13.85]$$

$$[13.62]: \quad \frac{v_{ia} + a_{iV}}{d_i} = \frac{l_{i,a+1}}{d_i} + 1 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{v_{ia}}{d_i}\frac{r_i}{r_i} + \frac{a_{iV}}{d_i}\frac{a_i}{a_i} = \frac{l_{i,a+1}}{d_i} + 1 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{v_{ia}}{r_i}\frac{r_i}{d_i} + \frac{a_{iV}}{a_i}\frac{a_i}{d_i} = \frac{l_{i,a+1}}{d_i} + 1 \qquad [13.62a]$$

$$[13.71]: \quad \frac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{r_i} = \frac{v_{ia}}{r_i} + 1 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{l_{i,a+1}}{d_i}\frac{d_i}{r_i} + \frac{a_{iL}}{a_i}\frac{a_i}{r_i} = \frac{v_{ia}}{r_i} + 1 \qquad [13.71a]$$

$$[13.10a]: \quad a_i = d_i + r_i$$

$$Az_{iA} = a_i = qAx_{iA} + (1 - q)Ay_{iA} = a_{iL} + a_{iV}$$

$$\therefore \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\dfrac{l_{i,a+1}}{d_i} + \dfrac{a_{iL}}{a_i}}{\dfrac{v_{ia}}{r_i} + \dfrac{a_{iV}}{a_i}} \qquad [13.86]$$

$$[13.64]: \quad \frac{v_{ia} + a_{ir}}{d_i} = \phi_{M+1,D}(A_i)$$

$$[13.10a]: \quad a_i = d_i + r_i$$

$$[13.11]: \quad Az_{iA} = a_i = qAx_{iA} + (1 - q)Ay_{iA} = a_{iL} + a_{iV}$$

$$\frac{r_i}{d_i} = \frac{\phi_{M+1,D}(A_i) - \dfrac{a_{iV}}{a_i}}{\dfrac{v_{ia}}{r_i} + \dfrac{a_{iV}}{a_i}} \qquad [13.87]$$

$$[13.73]: \quad \frac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{r_i} = \phi_{M,R}(S_i)$$

$$[13.10a]: \quad a_i = d_i + r_i$$

$$[13.11]: \quad Az_{iA} = a_i = qAx_{iA} + (1 - q)Ay_{iA} = a_{iL} + a_{iV}$$

$$\frac{r_i}{d_i} = \frac{\dfrac{l_{i,a+1}}{d_i} + \dfrac{a_{iL}}{a_i}}{\phi_{M,R}(S_i) + \dfrac{a_{iL}}{a_i}} \qquad [13.88]$$

$$[13.18a]: \quad \bar{v}_{ia} - l_{i,a+1} = \cdots = d_i$$

$$[13.27]: \quad \frac{\bar{v}_{ia}}{d_i} = \phi_{M+1,D}(A_i)$$

$$[13.72]: \quad \frac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{r_i} = \phi_{M,R}(S_i)$$

$$\frac{r_i}{d_i} = \frac{\phi_{M+1,D}(A_i) - 1}{\phi_{M,R}(S_i) - \dfrac{a_{iL}}{r_i}} \qquad [13.89]$$

13.4.10. Existencia de una segunda corriente lateral de alimentación o extracción de producto

Considérese la columna de rectificación esquematizada en la Figura 13.3 con la segunda corriente lateral B, que entra o sale del piso b.

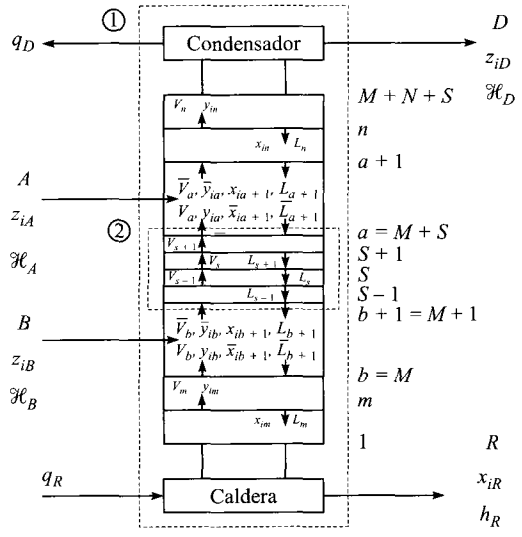


Figura 13.3. Representación esquematizada de una columna de rectificación con caldera, condensador, corriente de alimentación A y corriente de alimentación B, sector de enriquecimiento, sector intermedio y sector de agotamiento. Los números ① y ② son representativos de las superficies de control para la realización de los correspondientes balances.

13.4.10.1. Balance de materia

Total:

$$A + B = D + R \quad \therefore \quad D - A = B - R \qquad [13.90]$$

que representa el caudal neto de materia en el sector intermedio, comprendido entre las corrientes A y B.

Componente i:

$$Az_{iA} + Bz_{iB} = Dz_{iD} + Rx_{iR} \qquad [13.91]$$

$$\therefore \quad a_i + b_i = d_i + r_i \quad \therefore \quad d_i - a_i = b_i - r_i \qquad [13.91a]$$

donde b_i representa el caudal de componente i en la corriente B, de alimentación o de extracción de producto

$$[13.11]: \quad Az_{iA} = a_i = qAx_{iA} + (1 - q)Ay_{iA} = a_{iL} + a_{iV}$$

Análogamente:

Corriente B:

$$Bz_{iB} = b_i = q'Bx_{iB} + (1 - q')By_{iB} = b_{iL} + b_{iV} \qquad [13.92]$$

donde:

q' = Representa la fracción de líquido en la corriente de alimentación o de extracción de producto B y se corresponde con la condición térmica en la misma.

b_{iL} = Representa el caudal de componente i en la porción líquida de la corriente B.

b_{iV} = El correspondiente caudal de componente i en la porción gaseosa de la corriente B.

Ecuación derivada:

De [13.91a] se deduce, paralelamente a la [13.13]:

$$[13.13]: \quad d_i = \frac{a_i}{1 + \dfrac{r_i}{d_i}}$$

$$d_i = d_i \frac{a_i + b_i}{d_i + r_i} \quad \therefore \quad d_i = \frac{a_i + b_i}{1 + \dfrac{r_i}{d_i}}$$

$$d_i = d_i \frac{a_i}{a_i} = d_i \frac{a_i}{d_i + r_i - b_i} = \frac{a_i}{1 + \dfrac{r_i}{d_i} - \dfrac{b_i}{d_i}}$$

$$\therefore \quad d_i = \frac{a_i + b_i}{1 + \dfrac{r_i}{d_i}} = \frac{a_i}{1 + \dfrac{r_i}{d_i} - \dfrac{b_i}{d_i}} \qquad [13.93]$$

13.4.10.2. Balance entálpico

$$A\mathcal{H}_A + B\mathcal{H}_B = (D\mathcal{H}_D + q_D) + (Rh_R - q_R) = DM_D + RM_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad DM_D - A\mathcal{H}_A = B\mathcal{H}_B - RM_R = TM_T \qquad [13.94]$$

Caudal neto de entalpía en el sector intermedio

M_T = Entalpía específica correspondiente al caudal neto total de materia T, que asciende o desciende por el sector intermedio.

13.4.11. Sector intermedio

13.4.11.1. Balance de materia

Total:

$$B - R = \bar{V}_b - L_{b+1} = V_S - L_{S+1} = \cdots = V_a - \bar{L}_{a+1} = D - A = T \qquad [13.95]$$

Caudal neto de materia en el sector intermedio

Componente *i*:

Teniendo en cuenta [13.90] y [13.91a]:

$$Bz_{iB} - Rx_{iR} = \bar{V}_b y_{ib} - L_{b+1}x_{i,b+1} = \cdots = V_S y_{iS} - L_{S+1}x_{i,S+1} = \cdots = \\ = V_a y_{ia} - \bar{L}_{a+1}\bar{x}_{i,a+1} = \cdots = Dz_{iB} - Az_{iA} = Tz_{iT} \qquad [13.96]$$

$$b_i - r_i = \bar{v}_{ib} - l_{i,b+1} = \cdots = v_{iS} - l_{i,S+1} = \cdots = v_{ia} - \bar{l}_{i,a+1} = \cdots = d_i - a_i = t_i \qquad [13.96a]$$

donde:

Tx_{iT} y t_i representan el caudal neto de componente i en el sector intermedio.

Ecuaciones derivadas:

[13.96]: $V_S y_{iS} - L_{S+1}x_{i,S+1} = Dz_{iD} - Az_{iA}$ $\quad \therefore$

$$\therefore \quad y_{iS} = \frac{L_{S+1}}{V_S}\, x_{i,S+1} + \frac{Dz_{iD} - Az_{iA}}{V_S} \qquad [13.97]$$

$$y_{ia} = \frac{\bar{L}_{a+1}}{V_a}\, x_{i,S+1} + \frac{Dz_{iD} - Az_{iA}}{V_a} \qquad [13.97a]$$

$$y_{ib} = \frac{L_{b+1}}{\bar{V}_b}\, x_{i,b+1} + \frac{Dz_{iD} - Az_{iA}}{\bar{V}_b} \qquad [13.97b]$$

De [13.96a]:

$$v_{iS} - l_{i,S+1} = d_i - a_i \quad \therefore \quad \frac{v_{iS}}{d_i - a_i} = \frac{l_{i,S+1}}{d_i - a_i} + 1$$

$$v_{iS} = l_{i,S+1} + d_i - a_i \quad \therefore \quad \frac{v_{iS}}{d_i} = \frac{l_{i,S+1}}{d_i} + \left(1 - \frac{a_i}{d_i}\right) \qquad [13.98]$$

$$\frac{v_{ia}}{d_i} = \frac{\bar{l}_{i,a+1}}{d_i} + \left(1 - \frac{a_i}{d_i}\right) \qquad [13.98a]$$

$$\frac{\bar{v}_{ib}}{d_i} = \frac{\bar{l}_{i,b+1}}{d_i} + \left(1 - \frac{a_i}{d_i}\right) \qquad [13.98b]$$

$$v_{iS} - l_{i,S+1} = b_i - r_i \quad \therefore \quad \frac{v_{iS}}{b_i - r_i} = \frac{l_{i,S+1}}{b_i - r_i} + 1$$

$$l_{i,S+1} = v_{iS} + r_i - b_i \quad \therefore \quad \frac{l_{i,S+1}}{r_i} = \frac{v_{iS}}{r_i} + \left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right) \qquad [13.99]$$

$$\frac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i} = \frac{v_{ia}}{r_i} + \left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right) \qquad [13.99a]$$

$$\frac{l_{i,b+1}}{r_i} = \frac{\bar{v}_{ib}}{r_i} + \left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right) \qquad [13.99b]$$

Por otra parte, de:

$$\left.\begin{array}{ll}[13.98]: & \dfrac{v_{iS}}{d_i} = \dfrac{l_{i,S+1}}{d_i} + \left(1 - \dfrac{a_i}{d_i}\right) \\ [13.8a]: & l_{ip} = A_{ip} \cdot v_{ip}\end{array}\right\} \Rightarrow \frac{v_{iS}}{d_i} = A_{i,S+1}\frac{v_{i,S+1}}{d_i} + \left(1 - \frac{a_i}{d_i}\right) \quad [13.100]$$

$$\left.\begin{array}{ll}[13.98b]: & \dfrac{\bar{v}_{ib}}{d_i} = \dfrac{l_{i,b+1}}{d_i} + \left(1 - \dfrac{a_i}{d_i}\right) \\ [13.8a]: & l_{ip} = A_{ip} \cdot v_{ip}\end{array}\right\} \Rightarrow \frac{\bar{v}_{ib}}{d_i} = A_{i,b+1}\frac{v_{i,b+1}}{d_i} + \left(1 - \frac{a_i}{d_i}\right) \quad [13.100a]$$

$$\left.\begin{array}{ll}[13.99]: & \dfrac{l_{i,S+1}}{r_i} = \dfrac{v_{iS}}{r_i} + \left(1 - \dfrac{b_i}{r_i}\right) \\ [13.8]: & v_{ip} = S_{ip} \cdot l_{ip}\end{array}\right\} \Rightarrow \frac{l_{i,S+1}}{r_i} = S_{i,S}\frac{l_{i,S}}{r_i} + \left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right) \quad [13.101]$$

$$\left.\begin{array}{ll}[13.99a]: & \dfrac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i} = \dfrac{v_{ia}}{r_i} + \left(1 - \dfrac{b_i}{r_i}\right) \\ [13.8]: & v_{ip} = S_{ip} \cdot l_{ip}\end{array}\right\} \Rightarrow \frac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i} = S_{ia}\frac{l_{ia}}{r_i} + \left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right) \quad [13.101a]$$

La aplicación reiterada de la Ecuación [13.100a] a los sucesivos pisos del sector intermedio en sentido ascendente, conduce a:

$$\begin{aligned}\frac{\bar{v}_{ib}}{d_i} = {} & [1 + A_{i,M+1} + A_{i,M+1} \cdot A_{i,M+2} + A_{i,M+1} \cdot A_{i,M+2} \cdot A_{i,M+3} + \cdots + \\ & + A_{i,M+1} \cdot A_{i,M+2} \cdot A_{i,M+3} \cdots A_{i,M+S-1}]\left(1 - \frac{a_i}{d_i}\right) + \\ & + (A_{i,M+1} \cdot A_{i,M+2} \cdot A_{i,M+3} \cdots A_{i,M+S})\frac{v_{i,M+S}}{d_i} \quad \therefore \\ \therefore \quad \frac{\bar{v}_{i,b}}{d_i} = {} & \phi_{M+1,M+S-1}(A_i)\left[1 - \frac{a_i}{d_i}\right] + \Pi_{M+1,M+S}(A_i)\frac{v_{i,M+S}}{d_i} \end{aligned} \quad [13.102]$$

Análogamente, la aplicación de la Ecuación [13.101a], conduce a:

$$\begin{aligned}\frac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i} = {} & [1 + S_{i,M+S} + S_{i,M+S} \cdot S_{i,M+S-1} + S_{i,M+S} \cdot S_{i,M+S-1} \cdot S_{i,M+S-2} + \cdots + \\ & + S_{i,M+S} \cdot S_{i,M+S-1} \cdot S_{i,M+S-2} \cdots S_{i,M+2}]\left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right) + \\ & + [S_{i,M+S} \cdot S_{i,M+S-1} \cdots S_{i,M+1}]\frac{l_{i,M+1}}{r_i} \quad \therefore \\ \therefore \quad \frac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i} = {} & \phi_{M+S,M+2}(S_i)\left[1 - \frac{b_i}{r_i}\right] + \Pi_{M+S,M+1}(S_i)\frac{l_{i,M+1}}{r_i} \end{aligned} \quad [13.103]$$

13.4.11.2. Balance entálpico

Teniendo en cuenta [13.94]:

$$B\mathcal{H}_B - RM_R = \bar{V}_b \cdot \bar{H}_b - L_{b+1}h_{b+1} = \cdots = V_S H_S - L_{S+1}h_{S+1} = \cdots =$$
$$= V_a H_a - \bar{L}_{a+1}\bar{h}_{a+1} = \cdots = DM_D - A\mathcal{H}_A \qquad [13.104]$$

Ecuaciones derivadas:

La entalpía del vapor que abandona S, teniendo en cuenta [13.96a]:

$$V_S H_S = \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot v_{iS} = \sum_{i=1}^{c} H_{iS}(l_{i,S+1} + d_i - a_i) =$$

$$= L_{S+1} \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot x_{i,S+1} + D \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot z_{iD} - A \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot z_{iA} \qquad [13.105]$$

o bien:

$$V_S H_S = \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot v_{iS} = \sum_{i=1}^{c} H_{iS}(l_{i,S+1} + l_i - r_i) =$$

$$= L_{S+1} \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot x_{i,S+1} + B \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot z_{iB} - R \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot x_{iR} \qquad [13.106]$$

De [13.104] y [13.105]:

$$\left[L_{S+1} \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot x_{i,S+1} + D \sum_{i=1}^{c} h_{iS} \cdot z_{iD} - A \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot z_{iA} \right] - L_{S+1}h_{S+1} = DM_D - A\mathcal{H}_A \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{S+1}\left(\sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot x_{i,S+1} - h_{S+1} \right) = D\left(M_D - \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot z_{iD} \right) + A\left(\sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot z_{iA} - \mathcal{H}_A \right) \qquad [13.107]$$

$$\left[L_{S+1} \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot x_{i,S+1} + B \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot z_{iB} - R \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot x_{iR} \right] - L_{S+1}h_{S+1} =$$

$$= B\mathcal{H}_B - RM_R \quad \therefore \quad L_{S+1}\left(\sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot x_{i,S+1} - h_{S+1} \right) =$$

$$= B\left(\mathcal{H}_B - \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot z_{iB} \right) + R\left(M_R - \sum_{i=1}^{c} H_{iS} \cdot x_{iR} \right) \qquad [13.108]$$

13.4.12. Conexión entre los sectores de enriquecimiento, intermedio y agotamiento

Se tienen en cuenta, las siguientes ecuaciones:

$$\left.\begin{array}{l}\text{[13.98b]:}\quad \dfrac{\bar{v}_{ib}}{d_i} = \dfrac{\bar{l}_{i,b+1}}{d_i} + \left(1 - \dfrac{a_i}{d_i}\right) \\ \text{[13.57a]:}\quad \bar{v}_{ib} = v_{ib} + b_{iV}\end{array}\right\} \Rightarrow \quad \frac{v_{ib} + b_{iV}}{d_i} = \frac{\bar{l}_{i,b+1}}{d_i} + \left(1 - \frac{a_i}{d_i}\right) \qquad [13.109]$$

$$[13.100b]: \quad \frac{\bar{v}_{ib}}{d_i} = A_{i,b+1}\,\frac{v_{i,b+1}}{d_i} + \left(1 - \frac{a_i}{d_i}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \frac{v_{ib} + b_{iV}}{d_i} = A_{i,b+1}\,\frac{v_{i,b+1}}{d_i} + \left(1 - \frac{a_i}{d_i}\right) \qquad [13.110]$$

$$[13.102]: \quad \frac{\bar{v}_{ib}}{d_i} = \phi_{M+1,M+S-1}(A_i)\left[1 - \frac{a_i}{d_i}\right] + \Pi_{M+1,M+S}(A_i)\,\frac{v_{i,M+S}}{d_i} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \frac{v_{ib} + b_{iV}}{d_i} = \phi_{M+1,M+S-1}(A_i)\left(1 - \frac{a_i}{d_i}\right) + \Pi_{M+1,M+S}(A_i)\,\frac{v_{i,M+S}}{d_i} \qquad [13.111]$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{[13.99a]:}\quad \dfrac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i} = \dfrac{v_{ia}}{r_i} + \left(1 - \dfrac{b_i}{r_i}\right) \\ \text{[13.56a]:}\quad \bar{l}_{i,a+1} = l_{i,a+1} + a_{iL}\end{array}\right\} \Rightarrow \quad \frac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{r_i} = \frac{v_{ia}}{r_i} + \left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right) \qquad [13.112]$$

$$[13.101a]: \quad \frac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i} = S_{i,a}\,\frac{l_{ia}}{r_i} + \left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \frac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{r_i} = S_{i,a}\,\frac{l_{ia}}{r_i} + \left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right) \qquad [13.113]$$

$$[13.103]: \quad \frac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i} = \phi_{M+S,M+2}(S_i)\left[1 - \frac{l_i}{r_i}\right] + \Pi_{M+S,M+1}(S_i)\,\frac{l_{i,M+1}}{r_i} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \frac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{r_i} = \phi_{M+S,M+2}(S_i)\left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right) + \Pi_{M+S,M+1}(S_i)\,\frac{l_{i,M+1}}{r_i} \qquad [13.114]$$

$$[13.84]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\dfrac{\bar{v}_{ia}}{d_i}}{\dfrac{v_{ia}}{r_i} + \dfrac{a_{iV}}{r_i}} \quad \therefore \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\dfrac{\bar{v}_{ib}}{d_i}}{\dfrac{v_{ib}}{r_i} + \dfrac{b_{iV}}{r_i}} \qquad [13.115]$$

$$[13.109]: \quad \frac{v_{ib} + b_{iV}}{d_i} = \frac{l_{i,b+1}}{d_i} + \left(1 - \frac{a_i}{d_i}\right) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{v_{ib}}{r_i}\frac{r_i}{d_i} + \frac{b_{iV}}{b_i}\frac{b_i}{d_i} = \frac{l_{i,b+1}}{d_i} + \left(1 - \frac{a_i}{d_i}\right) \qquad [13.109a]$$

$$[13.112]: \quad \frac{l_{i,a+1} + a_{i,L}}{r_i} = \frac{v_{ia}}{r_i} + \left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{l_{i,a+1}}{r_i}\frac{d_i}{r_i} + \frac{a_{iL}}{a_i}\frac{a_i}{r_i} = \frac{v_{ia}}{r_i} + \left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right) \qquad [13.112a]$$

De modo similar, de la Ecuaciones [13.111], [13.114], [13.91a] y [13.92], se deduce:

$$\frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(1 - \frac{a_i}{d_i}\right)\left[\phi_{M+1,M+S-1}(A_i) + \frac{b_{iL}}{b_i} - 1\right] + \Pi_{M+1,M+S}(S_i)\,\frac{v_{i,M+S}}{d_i}}{\frac{v_{ib}}{r_i} + \frac{b_{iV}}{b_i}} \qquad [13.116]$$

$$\frac{r_i}{d_i} = \frac{\frac{l_{i,a+1}}{d_i} + \frac{a_{iL}}{a_i}}{\left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right)\left[\phi_{M+S,M+2}(S_i) + \frac{a_{iV}}{a_i} - 1\right] + \Pi_{M+S,M+1}(S_i)\,\frac{l_{i,M+1}}{r_i}} \qquad [13.118]$$

De [13.96a], [13.102] y [13.103]:

$$\frac{r_i}{d_i} = \frac{\phi_{M+1,M+S-1}(A_i)\left(1 - \frac{a_i}{d_i}\right) + \Pi_{M+1,M+S}(A_i)\,\frac{v_{ia}}{d_i} - \frac{l_{i,b+1}}{d_i}}{\frac{v_{ia}}{r_i} - \phi_{M+S,M+2}(S_i)\left[1 - \frac{b_i}{r_i}\right] + \Pi_{M+S,M+1}(S_i)\,\frac{l_{i,b+1}}{r_i}} \qquad [13.120]$$

14 Rectificación de mezclas binarias

14.1. Introducción
14.2. Método gráfico de McCabe-Thiele
  14.2.1. Sector de enriquecimiento y condensador
  14.2.2. Sector de agotamiento y caldera
  14.2.3. Sector de alimentación
  14.2.4. Determinación del número de etapas teóricas
  14.2.5. *Construcción gráfica*
  14.2.6. Nuevo significado de *q*
  14.2.7. Lugar geométrico de los puntos de intersección de las rectas operativas
  14.2.8. Sustitución de la caldera por una corriente de vapor directo *C*
  14.2.9. Columna de destilación con dos alimentos
14.3. Método analítico de Lewis
14.4. Método gráfico de Ponchon y Savarit
  14.4.1. Determinación del número de etapas o pisos teóricos
  14.4.2. Inyección directa de vapor
  14.4.3. Columnas complejas
14.5. Método riguroso gráfico de diseño en diagrama de distribución *y-x*
  14.5.1. Columna convencional
  14.5.2. Inyección directa de vapor
  14.5.3. Columnas complejas
14.6. Columna convencional con sectores constituidos por tramos con relleno y tramos de pisos indistintamente
  14.6.1. Método gráfico simplificado
    14.6.1.1. Sector de enriquecimiento
    14.6.1.2. Sector de agotamiento
    14.6.1.3. Altura de la columna
  14.6.2. Método gráfico riguroso en diagrama de distribución *y-x*
14.7. Columna compleja con sectores constituidos por tramos con relleno y tramos de pisos indistintamente
  14.7.1. Método gráfico simplificado
    14.7.1.1. Sector de enriquecimiento y sector de agotamiento
    14.7.1.2. Sector intermedio
  14.7.2. Método gráfico riguroso
14.8. Condiciones límites de operación
  14.8.1. Razón de reflujo mínima
    14.8.1.1. Método gráfico de McCabe-Thiele
    14.8.1.2. Método analítico de Underwood
    14.8.1.3. Método de Ponchon y Savarit
  14.8.2. Relación de reflujo infinita
    14.8.2.1. Método gráfico de McCabe-Thiele
    14.8.2.2. Método analítico de Fenske
    14.8.2.3. Método de Ponchon y Savarit
  14.8.3. Razón de reflujo óptima
14.9. Método numérico de Lewis
14.10. Método número de Sorel
14.11. Rectificación intermitente o por cargas
  14.11.1. Composición del destilado constante, razón de reflujo L_D/D, variable
  14.11.2. Razón de reflujo L_D/D, constante, composición del destilado variable
14.12. Ejemplos

14.1. Introducción

Consideremos una columna de rectificación adiabática de una mezcla binaria con presión en cabeza controlante:

Número de variables de diseño:

De acuerdo con la Ecuación [11.35] del capítulo correspondiente a variables de diseño, tenemos:

— Si condensador parcial: 9
— Si condensador total: 10

que se distribuyen como variables de diseño fijas o variables de diseño libres.

Variables de diseño fijas:

(1) Presión superior controlante.
{(1) Caudal; (1) Composición; (1) Temperatura; y (1) Presión} de la corriente alimento, es decir: A, z_A, T_A y P_A

que hacen un total de 5, quedando como variables de diseño libres:

— Si condensador parcial: 4
— Si condensador total: 5

Estas variables de diseño libres se eligieron de forma que:
Si el condensador es parcial, se tendrían:

— Composición de la corriente destilado: z_D.
— Composición de la corriente residuo: x_R.
— Razón de reflujo: L_D/D.
— Posición del piso de alimentación, a, conducente al mínimo número de pisos.

Si el condensador es total, además, habría que elegir la temperatura de la corriente de reflujo, T_D.

14.2. Método gráfico de McCabe-Thiele

Este método gráfico es muy adecuado para aquellos casos en que los dos componentes de la mezcla binaria a separar son de tal naturaleza que sus mezclas tienen un comportamiento cercano a la idealidad.

Se toman como variables de diseño fijas:

$$A,\ z_A,\ T_A,\ P_A$$

Análogamente, como variables de diseño libres:

$$z_D,\ x_R,\ L_D/D,\ a_{\text{óptimo}},\ \text{y}\ T_D\ \text{(si el condensador es total)}$$

14.2.1. Sector de enriquecimiento y condensador

En la Figura 14.1 se representa de forma esquematizada el tramo superior de la columna de rectificación por encima del piso de alimentación así como también del condensador. Conside-

remos la superficie de control representada por la línea de puntos, y que ésta puede ir variando de piso a piso en todo el sector de enriquecimiento, a través de la cual podremos realizar los respectivos balances de materia y entálpicos siguientes:

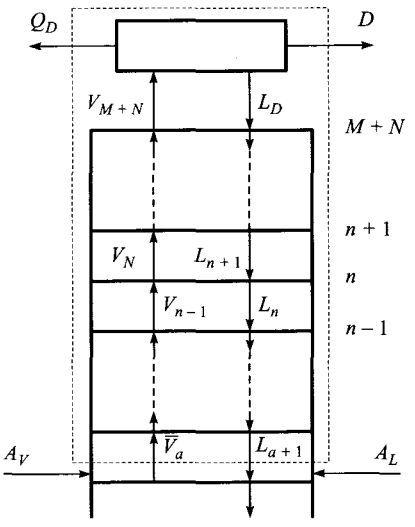


Figura 14.1. Representación esquematizada del tramo superior de una columna de rectificación, adiabática, de una mezcla binaria por encima del piso de alimentación, así como también del condensador.

- Balance de materia total:

$$\bar{V}_a = L_{a+1} + D \quad \therefore \quad \bar{V}_a - L_{a+1} = D \qquad [14.1]$$

.....

$$V_n = L_{n+1} + D \quad \therefore \quad V_a - L_{n+1} = D \qquad [14.2]$$

.....

$$V_{M+N} = L_D + D \quad \therefore \quad V_{M+N} - L_D = D \quad \therefore \quad (D + L_D) - L_D = D \qquad [14.3]$$

Teniendo en cuenta las Ecuaciones [14.1], [14.2] y [14.3] anteriores se llegaría a la expresión final siguiente:

$$\bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = (D + L_D) - L_D = D \qquad [14.4]$$

que representa el caudal neto de materia total que asciende por el sector de enriquecimiento.

- Balance de energía:

Análogamente se llegaría a la expresión final siguiente:

$$\bar{V}_a \cdot \bar{H}_a - L_{a+1}h_{a+1} = \cdots = V_nH_n - L_{n+1}h_{n+1} = \cdots =$$

$$= (D + L_D)H_{M+N} - L_Dh_D = D\mathcal{H}_D + Q_D = DM_D \qquad [14.5]$$

que representa el caudal neto de entalpía que asciende por el sector de enriquecimiento. M_D, es la entalpía específica de la corriente neta de materia total, D.

El balance entálpico en torno a la etapa n, tendría la forma siguiente, expresable de la forma dada por la Ecuación [14.6]:

$$V_n H_n - L_{n+1} h_{n+1} = V_{n-1} H_{n-1} - L_n h_n \quad \therefore$$

$$\therefore \quad V_n(h'_n + r_n) - L_{n+1} h'_{n+1} + m = V_{n-1}(h'_{n-1} + r_{n-1}) - L_n h'_n + p' \qquad [14.6]$$

donde se representa por:

h'_n = Entalpía específica de la corriente vapor que sale del piso n, V_n, pero contabilizando sólo la parte entálpica correspondiente, como si la corriente V_n fuera líquida.

h'_{n+1} = Ídem de la corriente que sale del piso $n + 1$.

h'_{n-1} = Ídem de la corriente que sale del piso $n - 1$.

r_n = Calor latente de cambio de estado líquido-vapor para la corriente V_n.

r_{n-1} = Ídem para la corriente V_{n-1}.

m = Suma de todos los calores de mezclas, de las mezclas binarias que constituyen las corrientes V y L que ascienden o descienden por el piso n de la columna, a efectos del cálculo de las respectivas entalpías específicas.

p' = Caudal de calor perdido por el piso n, ya que aunque la columna se encuentre aislada térmicamente, siempre habría una posibilidad de pérdida de calor.

Reorganizando la Ecuación [14.6] se obtiene:

$$(V_{n-1} h'_{n-1} - V_n h'_n) + p' + V_{n-1} r_{n-1} = (L_n h'_n - L_{n+1}) + m + V_n r_n \qquad [14.7]$$

que puede simplificarse, como consecuencia de que los términos entre paréntesis son muy pequeños y además están en lados opuestos del signo igual, y que p' y m son prácticamente despreciables y también están en lados opuestos de la igualdad, a la siguiente ecuación:

$$\therefore \quad V_{n-1} r_{n-1} \cong V_n r_n \qquad [14.8]$$

Puesto que se verifica:

$$r_{n-1} \cong r_n \qquad [14.9]$$

al considerarse la mezcla binaria con comportamiento cercano a la idealidad y ser el valor de la temperatura del piso n, muy cercano al del piso $n - 1$.

De [14.8] y [14.9] se obtiene:

$$V_{n-1} \cong V_n \qquad [14.10]$$

Por lo cual se llega inmediatamente a la expresión siguiente:

$$\bar{V}_a \cong \cdots \cong V_{n-1} \cong V_n \cong \cdots \cong V_{M+N} = D + L_D \qquad [14.11]$$

que indica la constancia de los caudales molares de los vapores ascendentes en el sector de enriquecimiento. Teniendo en cuenta las Ecuaciones [14.4] y [14.11], se llegaría también a la siguiente expresión:

$$L_{a+1} \cong \cdots \cong L_n \cong L_{n+1} \cong \cdots \cong L_D \qquad [14.12]$$

que indica la constancia de los caudales molares de las corrientes líquidas descendentes en el sector de enriquecimiento.

14.2.2. Sector de agotamiento y caldera

En la Figura 14.2 se representa de forma esquemática el tramo inferior de la columna de rectificación por debajo del piso $a + 1$, así como también la caldera. Considérese la superficie de control representada por la línea de puntos y que ésta pueda ir variando piso a piso en todo el sector de agotamiento. A través de estas superficies de control se pueden realizar los distintos balances de materia y entálpicos.

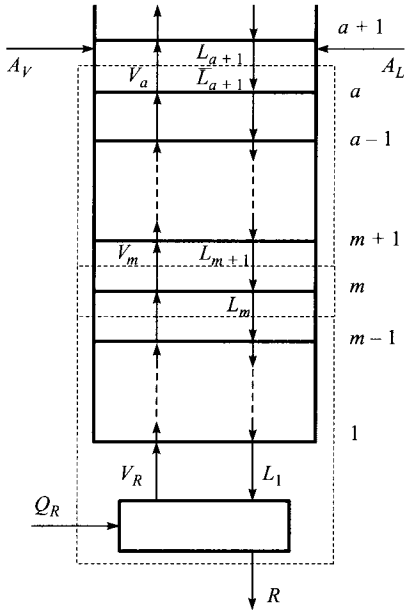


Figura 14.2. Representación esquematizada del tramo inferior de una columna de rectificación, adiabática, de una mezcla binaria por debajo del piso $a + 1$, así como también de la caldera.

- Balance de materia total:

$$\bar{L}_{a+1} = V_a + R \quad \therefore \quad \bar{L}_{a+1} - V_a = R \qquad [14.13]$$

.....

$$L_{m+1} = V_m + R \quad \therefore \quad L_{m+1} - V_M = R \qquad [14.14]$$

.....

$$L_1 = V_R + R \quad \therefore \quad L_1 - V_R = R \quad \therefore \quad (V_R + R) - V_R = R \qquad [14.15]$$

Teniendo en cuenta las Ecuaciones [14.13], [14.14] y [14.15] anteriores se llegaría a la expresión final siguiente:

$$\bar{L}_{a+1} - V_a = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = (R + V_R) - V_R = R \qquad [14.16]$$

que representa el caudal neto de materia total que desciende por el sector de agotamiento.

- Balance de energía:

Análogamente se llegaría a la expresión final siguiente, para el sector de agotamiento:

$$\bar{L}_{a+1}\bar{h}_{a+1} - V_aH_a = \cdots = L_{m+1} \cdot h_{m+1} - V_mH_m = \cdots = (R + V_R)h_1 - V_RH_R =$$
$$= Rh_R - Q_R = R \cdot M_R \qquad [14.17]$$

representativa del caudal neto entálpico que desciende por el sector de agotamiento. M_R es la entalpía específica de la corriente neta de materia total, R, que incluye Q_R.

Operando de forma análoga a como se hizo en el sector de enriquecimiento, se llegaría a la expresión siguiente:

$$V_a \cong \cdots \cong V_m \cong V_{m-1} \cong \cdots \cong V_R \qquad [14.18]$$

que indica la constancia de los caudales molares de los vapores ascendentes en el sector de agotamiento, y análogamente:

$$\bar{L}_{a+1} \cong \cdots \cong L_{m+1} \cong L_m \cong \cdots \cong R + V_R \qquad [14.19]$$

que indica también la constancia de los caudales molares de las corrientes líquidas descendentes en el sector de agotamiento.

14.2.3. Sector de alimentación

En la Figura 14.3 se representa de forma esquemática el piso de alimentación y mediante la línea de puntos, la superficie de control a través de la cual se pueden realizar los correspondientes balances.

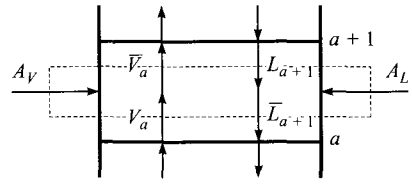


Figura 14.3. Representación esquematizada del piso de alimentación de una columna de rectificación, adiabática, de una mezcla binaria.

Se representa por:

A_V = Caudal molar de la corriente vapor del alimento.

A_L = Caudal molar de la corriente líquida del alimento.

$\bar{V}_a$ = Caudal molar de la corriente vapor resultante de la incorporación de la corriente de vapor del alimento A_V a la corriente de vapor ascendente desde el piso a, V_a.

$\bar{L}_{a+1}$ = Caudal molar de corriente líquida resultante de la incorporación de la corriente líquida del alimento A_L, a la corriente líquida descendente del piso $a + 1$, L_{a+1}.

- Balance de materia total:

$$(\bar{L}_{a+1} - L_{a+1}) + (\bar{V}_a - V_a) = A \quad \therefore \quad \frac{\bar{L}_{a+1} - L_{a+1}}{A} + \frac{\bar{V}_a - V_a}{A} = 1 \qquad [14.20]$$

Si representamos por q la fracción líquida de la corriente alimento, se tendrá que $(1 - q)$ será la fracción de vapor de la misma, quedando:

$$\therefore \quad q + (1 - q) = 1 \qquad [14.21]$$

Por lo que podemos escribir:

$$\text{Fase líquida: } \bar{L}_{a+1} = L_{a+1} + q \cdot A \qquad [14.22]$$

$$\text{Fase vapor: } \bar{V}_a = V_a + (1 - q)A \qquad [14.23]$$

Las ecuaciones [14.22] y [14.23] permiten conectar los dos sectores, de enriquecimiento y de agotamiento respectivamente, haciendo posible el cálculo de los caudales de las corrientes vapor y líquido ascendente y descendente en cada sector en función de la condición térmica de la corriente de alimentación.

14.2.4. Determinación del número de etapas teóricas

En la Figura 14.4 se representa de forma esquematizada una columna de destilación con caldera y condensador a la que penetra una corriente de alimento, mezcla de líquido y vapor, con caudales molares respectivos A_L y A_V.

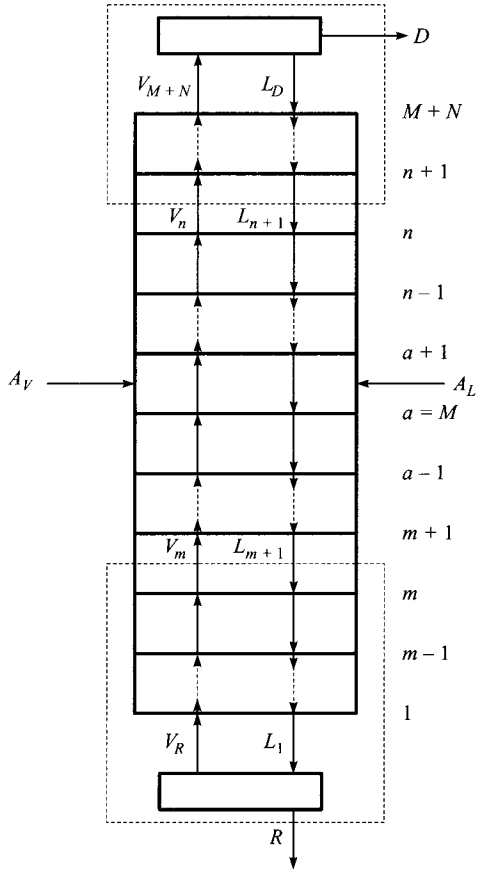


Figura 14.4. Representación esquematizada de una columna de destilación con caldera y condensador, a la que penetra una corriente alimento, mezcla de líquido y vapor, con caudales molares respectivos A_L y A_V. Considérese la superficie de control representada por la línea de puntos a efectos de la realización de los correspondientes balances de materia y entálpico.

- Balances de materia total y de componente volátil en el sector de enriquecimiento:

$$V_n = L_{n+1} + D \qquad [14.24]$$

$$V_n \cdot y_n = L_{n+1} \cdot x_{n+1} + D \cdot z_D \qquad [14.25]$$

Despejando y_n:

$$y_n = \frac{L_{n+1}}{V_n} \cdot x_{n+1} + \frac{D \cdot z_D}{V_n} \qquad [14.26]$$

que puede reescribirse como sigue:

$$y_n = \frac{L_{n+1}}{L_{n+1} + D} \cdot x_{n+1} + \frac{D}{L_{n+1} + D} \cdot z_D \qquad [14.27]$$

que representa la ecuación de una línea recta de pendiente:

$$\left[\frac{L_{n+1}}{(L_{n+1} + D)}\right]$$

y ordenada en el origen:

$$\left[\frac{Dz_D}{(L_{n+1} + D)}\right]$$

que se conoce como línea recta operativa de enriquecimiento.

Análogamente, realizando los balances de materia total y de componente volátil en el sector de agotamiento se tiene:

$$L_{m+1} = V_m + R \quad \therefore \quad V_m = L_{m+1} - R \qquad [14.28]$$

$$V_m \cdot y_m = L_{m+1} \cdot x_{m+1} - R \cdot x_R \qquad [14.29]$$

y despejando y_m:

$$y_m = \frac{L_{m+1}}{V_m} x_{m+1} - \frac{R}{V_m} x_R \qquad [14.30]$$

que puede reescribirse como sigue:

$$y_m = \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R} \cdot x_{m+1} + \frac{R}{L_{m+1} - R} \cdot x_R \qquad [14.31]$$

que representa la ecuación de una línea recta de pendiente:

$$\left[\frac{L_{m+1}}{(L_{m+1} - R)}\right]$$

y ordenada en el origen:

$$\left[\frac{Rx_R}{(L_{m+1} - R)}\right]$$

que se conoce como línea recta operativa de agotamiento.

Para saber de forma rápida dónde se encuentran ubicadas estas rectas operativas es interesante conocer el corte de las mismas con la diagonal, en un diagrama de composiciones y frente a x:

Corte con la diagonal de la recta operativa de enriquecimiento:

$$\left.\begin{array}{l}[14.26]:\ y_n = \dfrac{L_{n+1}}{V_n}\,x_{n+1} + \dfrac{Dz_D}{V_n} \\ y_n = x_{n+1}\end{array}\right\} y_n\left(1 - \frac{L_{n+1}}{V_n}\right) = y_n\,\frac{V_n - L_{n-1}}{V_n} = y_n\,\frac{(L_{n+1} + D) - L_{n+1}}{V_n} =$$

$$= y_n\,\frac{D}{V_n} = \frac{D}{V_n}\,z_D \quad \therefore \quad y_n = x_{n+1} = z_D \qquad [14.32]$$

Es decir, se verifica que $y_n = x_{n+1} = z_D$ y por consiguiente el punto de corte con la diagonal es la intersección de $y = x$, con $x = z_D$.

Corte con la diagonal de la recta operativa de agotamiento:

$$\left.\begin{array}{l}[14.31]:\ y_m = \dfrac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R}\,x_{m+1} - \dfrac{R}{L_{m+1} - R}\,x_R \\ y_m = x_{m+1}\end{array}\right\} y_m\left(1 - \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R}\right) = -\frac{Rx_R}{L_{m+1} - R} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_m \cdot \frac{(-R)}{L_{m+1} - R} = \frac{(-R)x_R}{L_{m+1} - R} \quad \therefore \quad y_m = x_{m+1} = x_R \qquad [14.33]$$

Es decir, se verifica que $y_m = x_{m+1} = x_R$ y por consiguiente el punto de corte con la diagonal es la intersección de $y = x$, con $x = x_R$.

Por otra parte, la razón de reflujo interna L_D/V_{M+N} puede expresarse como queda a continuación:

$$\frac{L_D}{V_{M+N}} = \frac{L_D}{L_D + D} \quad \therefore \quad \frac{L_D}{V_{M+N}} = \frac{\dfrac{L_D}{D}}{1 + \dfrac{L_D}{D}} \qquad [14.34]$$

en función de la razón de reflujo externa, L_D/D.

14.2.5. Construcción gráfica

En una columna convencional, con las restricciones de caudales molares constantes de las corrientes que suben y bajan por los sectores de enriquecimiento y agotamiento respectivamente, un balance de materia global y de componente volátil como se expresa en la ecuaciones siguientes:

$$\left.\begin{array}{l}A = D + R \ \ [14.35] \\ Az_A = Dz_D + Rx_R \ \ [14.36]\end{array}\right\} \rightarrow D \text{ y } R$$

nos permitirá calcular el caudal de destilado D y el de residuo R.

Teniendo en cuenta que se cumple:

$$V_n = V_{M+N} = L_D + D = \left(\frac{L_D}{D}\right)D + D$$

podemos calcular el caudal de la corriente de vapor ascendente por el sector de enriquecimiento sin más que conocer la razón de reflujo externa (L_D/D) y el caudal de destilado D.

Por otra parte se cumple:

$$\bar{L}_{a+1} = L_{a+1} + q \cdot A \qquad [14.22]$$

$$\bar{V}_a = V_a + (1 - q)A \qquad [14.23]$$

pudiéndose de esta manera calcular el caudal de la corriente descendente $\bar{L}_{a+1}$ entrante en el piso $a = M$ y por consiguiente la correspondiente descendente a lo largo del sector de agotamiento.

Los datos anteriores nos permiten calcular las pendientes de las rectas operativas de enriquecimiento y de agotamiento respectivamente, y puesto que también conocemos sus respectivos puntos de corte con la diagonal $y = x$, en un diagrama, y frente a x, podremos representar ambas rectas operativas. Trazando escalones entre la línea de equilibrio y las rectas de operación se obtendrá el número de etapas teóricas o pisos de la correspondiente columna.

En la Figura 14.5, se representa de forma esquematizada en diagrama y frente a x, la línea de equilibrio y las rectas de operación de enriquecimiento y agotamiento respectivamente, así como los escalones representativos de los pisos en la columna. Si el condensador es parcial, el piso superior en el sector de enriquecimiento se correspondería con el condensador. Por otra parte, el piso inferior del sector de agotamiento se correspondería con la caldera. El piso de alimentación estaría representado por el escalón que cubre el punto de intersección entre las rectas operativas.

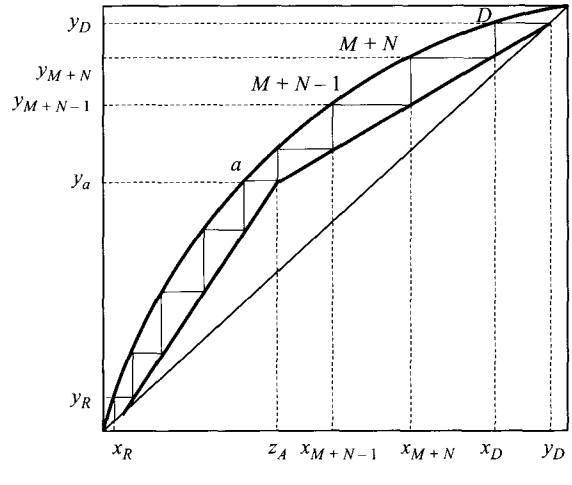


Figura 14.5. Representación esquematizada en diagrama y frente a x, de la línea de equilibrio, rectas operativas de enriquecimiento y agotamiento y escalones representativos de los pisos teóricos para llevar a cabo la operación de separación en una columna de rectificación.

14.2.6. Nuevo significado de *q*

Al realizar un balance de materia y otro entálpico en torno al piso de alimentación se llegaría a las siguientes ecuaciones:

[14.22]: $$\bar{L}_{a+1} = L_{a+1} + q \cdot A \rightarrow \bar{L}_{a+1} \cdot \bar{h}_{a+1} = L_{a+1} \cdot h_{a+1} + q \cdot A \cdot h_A \qquad [14.35]$$

[14.23]: $$\bar{V}_a = V_a + (1 - q)A \rightarrow \bar{V}_a \cdot \bar{H}_a = V_a \cdot H_a + (1 - q)A \cdot H_A \qquad [14.36]$$

Restando miembro a miembro y reorganizando se tiene:

$$(\bar{L}_{a+1} \cdot \bar{h}_{a+1} - L_{a+1} \cdot h_{a+1}) + (\bar{V}_a \cdot \bar{H}_a - V_a \cdot H_a) = A[qh_A + (1 - q)H_A] = A\mathcal{H}_A \qquad [14.37]$$

donde $\mathcal{H}_A$ es la entalpía específica de la corriente alimento.

Puesto que se verifica:

$$h_{a+1} \cong \bar{h}_{a+1} \cong h_a \cong h_A \qquad [14.38]$$

$$H_a \cong \bar{H}_a \cong H_{a+1} \cong H_A \qquad [14.39]$$

Se puede reagrupar la Ecuación [14.37] de la forma siguiente:

$$(\bar{L}_{a+1} - L_{a+1})h_a + (\bar{V}_a - V_a)H_a = A\mathcal{H}_A \quad \therefore \quad q_H \cdot h_a + (1 - q_H)H_a = \mathcal{H}_A \quad \therefore$$

$$\therefore \quad q_H = \frac{H_a - \mathcal{H}_A}{H_a - h_a} = \frac{H_{a+1} - \mathcal{H}_A}{H_{a+1} - h_{a+1}} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad q_H = \frac{\text{Calor necesario para evaporar un mol de alimento}}{\text{Calor latente de vaporización}} \qquad [14.40]$$

Dándose de esta forma un nuevo significado al parámetro q_H, como relación entre el calor necesario para evaporar un mol de alimento por unidad de calor latente de vaporización.

14.2.7. Lugar geométrico de los puntos de intersección de las rectas operativas

Es interesante conocer el lugar geométrico de puntos correspondientes a las intersecciones posibles entre las dos rectas operativas de enriquecimiento y agotamiento respectivamente, así tenemos:

- Recta operativa de enriquecimiento:

  La podemos escribir en las formas siguientes:

[14.26]: $$y_n = \frac{L_{n+1}}{V_n} x_{n+1} + \frac{D}{V_n} z_D \quad \therefore \quad \bar{y}_a = \frac{L_{a+1}}{\bar{V}_a} x_{a+1} + \frac{D}{\bar{V}_a} z_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \bar{V}_a \cdot y_c = L_{a+1} x_c + D z_D \qquad [14.41]$$

donde (y_c, x_c) representa las coordenadas del punto de intersección.

- Recta operativa de agotamiento:

Análogamente:

[14.30]: $$y_m = \frac{L_{m+1}}{V_m} x_{m+1} - \frac{R}{V_m} x_R \quad \therefore \quad y_a = \frac{\bar{L}_{a+1}}{V_a} \bar{x}_{a+1} - \frac{R}{V_a} x_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad V_a \cdot y_c = \bar{L}_{a+1} x_c + R x_R \qquad [14.42]$$

Un balance de componente en toda la columna nos llevaría a la siguiente ecuación:

$$A z_A = D z_D + R x_R \qquad [14.36]$$

Restando miembro a miembro las ecuaciones representativas de las rectas operativas y teniendo en cuenta la ecuación de balance de componente en toda la columna se tiene:

$$y_c(\bar{V}_a - V_a) = -x_c(\bar{L}_{a+1} - L_{a+1}) + (D z_D + R x_R) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_c \frac{\bar{V}_a - V_a}{A} = \frac{\bar{L}_{a+1} - L_{a+1}}{A} (-x_c) + z_A \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_c(1 - q_H) = (-x_c) q_H + z_A \quad \therefore \quad y_c = \frac{q_H}{q_H - 1} x_c - \frac{z_A}{q_H - 1} \qquad [14.43]$$

Una ecuación de una línea recta representativa del lugar geométrico de los puntos correspondientes a las intersecciones posibles de las dos rectas operativas de enriquecimiento y agotamiento respectivamente.

Para conocer de forma rápida la ubicación de dicho lugar geométrico, es interesante ver cuál es su intersección con la diagonal en una diagrama y frente a x, es decir:

$$y_c = x_c \xrightarrow{[43]} y_c\left(1 - \frac{q_H}{q_H - 1}\right) = -\frac{z_A}{q_H - 1} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_c \frac{(-1)}{q_H - 1} = -\frac{z_A}{q_H - 1} \quad \therefore \quad y_c = x_c = z_A \qquad [14.44]$$

La línea recta representativa del lugar geométrico de las intersecciones entre ambas rectas operativas, o línea q, pasa por el punto: $y_c = x_c = z_A$.

En la Figura 14.6, se da la ubicación de la línea q_H en un diagrama y frente a x, para distintos valores del parámetro q_H:

$q_H > 1$ (líquido subenfriado)

$q_H = 1$ (líquido a su temperatura de burbuja)

$0 < q_H < 1$ (mezcla vapor y líquido a su temperatura de equilibrio)

$q_H = 0$ (vapor a su temperatura de rocío)

$q_H < 0$ (vapor recalentado)

pudiéndose observar su representación en cada caso en particular.

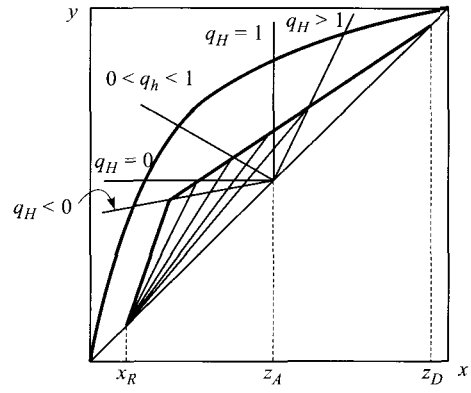


Figura 14.6. Representación gráfica en diagrama, *y* frente a *x*, de distintas líneas q_H correspondientes a distintos valores de q_H para las mismas, representativos de la condición del alimento.

14.2.8. Sustitución de la caldera por una corriente de vapor directo *C*

En el caso de que la mezcla binaria que se debe destilar tenga agua como uno de los dos componentes a separar, se hace factible la sustitución de la caldera por una corriente *C* de vapor directo.

En la Figura 14.7 se representan, de forma esquematizada, el sector de agotamiento de una columna con caldera y el sector de agotamiento de una columna con vapor directo. Los correspondiente balances de materia globales serían respectivamente:

$$\begin{pmatrix} L_{m+1} = V_m + R & \therefore \\ \therefore \quad V_m = L_{m+1} - R \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} L_{m+1} = V_m + R - C & \therefore \\ \therefore \quad V_m = L_{m+1} + C - R \end{pmatrix}$$

La recta operativa de agotamiento para el caso de entrada de vapor directo sería, evidentemente:

$$y_m = \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R + C} x_{m+1} - \frac{R}{L_{m+1} - R + C} x_R \qquad [14.45]$$

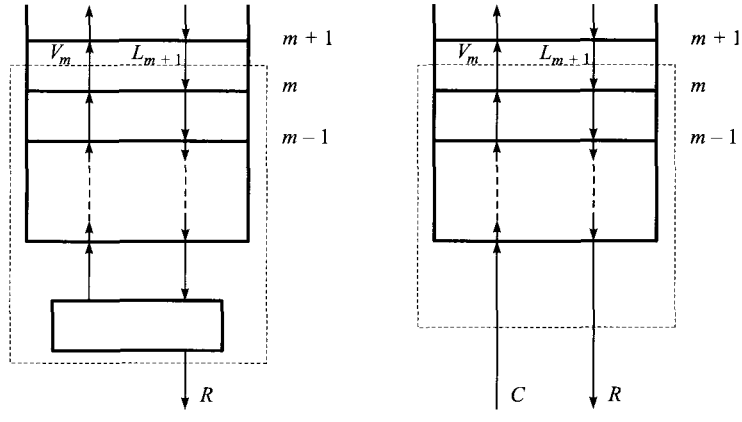


Figura 14.7. Representación esquematizada de los sectores de agotamiento de una columna convencional (izquierda) y otra de inyección directa de vapor (derecha).

Para conocer su posición en el diagrama y frente a x, encontramos su intersección con la diagonal dada por la ecuación:

$$y_m = x_{m+1}$$

Operando:

$$y_m = x_{m+1} \xrightarrow{[14.45]} y_m\left(1 - \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R + C}\right) = -\frac{R}{L_{m+1} - R + C} x_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_m \frac{-R + C}{L_{m+1} - R + C} = \frac{-R + C}{L_{m+1} - R + C} x_R \quad \therefore \quad y_m = \frac{R}{R - C} x_R > x_R \qquad [14.46]$$

Es decir, llegamos a la conclusión de que y_m es mayor que x_R, lo que no nos dice gran cosa. Encontremos ahora la intersección con el eje de abcisas, es decir:

$$y_m = 0 \xrightarrow{[14.45]} 0 = \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R + C} x_{m+1} - \frac{R}{L_{m+1} - R + C} x_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R + C} x_{m+1} = \frac{R}{L_{m+1} - R + C} x_R \quad \therefore \quad x_{m+1} = \frac{R x_R}{L_{m+1}}$$

$$R = L_{m+1} \quad ; \quad x_{m+1} = x_R \qquad [14.47]$$

Es decir, el punto de corte con el eje de abscisas está en la posición $x_{m+1} = x_R$, que es el punto extremo inferior de la recta operativa de agotamiento.

La construcción gráfica que nos llevaría a la determinación del número de pisos teóricos en este caso particular, sería análoga a la desarrollada en la columna convencional con caldera, pero terminando la representación de escalones entre línea de equilibrio y línea de operación en $x_{m+1} = x_R$, para la recta operativa de agotamiento.

14.2.9. Columna de destilación con dos alimentos

Las columnas complejas se caracterizarán por disponer de una o varias corrientes de entrada de alimento y/o de una o varias corrientes de extracción de producto, apareciendo como consecuencia nuevos sectores, uno por cada alimento nuevo, o corriente extractiva nueva, distintos de los que en la columna convencional teníamos, de enriquecimiento y agotamiento. Al objeto de simplificar el problema, imaginemos una columna compleja que sólo dispone de dos corrientes de entrada de alimento a la misma. Un balance de materia total y otro de componente volátil nos llevaría a las siguientes ecuaciones:

$$A + B = D + R \quad \therefore \quad D - A = B - R = T \qquad [14.48]$$

$$A z_A + B z_B = D z_D + R x_R \quad \therefore \quad D z_D - A z_A = B z_B - R x_R = T z_T \qquad [14.49]$$

donde:

B = Es el caudal molar de la segunda corriente de alimentación.

T = Es el caudal molar de la corriente neta total que asciende o desciende por el sector intermedio.

z_T = Es la fracción molar de componente volátil representativa de la corriente neta total T.

Un balance entálpico en toda la columna nos llevaría a la siguiente ecuación:

$$A\mathcal{H}_A + B\mathcal{H}_B = (D\mathcal{H}_D + Q_D) + (Rh_R - Q_R) = DM_D + RM_R \quad \therefore$$

$$DM_D - A\mathcal{H}_A = B\mathcal{H}_B - RM_R = TM_T \qquad [14.50]$$

donde:

$\mathcal{H}_B$ = Es la entalpía específica de la corriente B (2.° alimento).

M_D = Ídem de la corriente de destilado D.

M_R = Ídem de la corriente residuo R.

M_T = Ídem de la corriente neta T.

En la Figura 14.8 se representa en forma esquematizada una columna de rectificación con dos alimentos A y B, caldera y condensador.

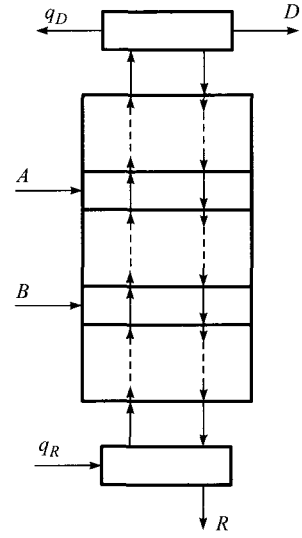


Figura 14.8. Representación esquematizada de una columna de rectificación con dos corrientes de alimentación A y B, caldera y condensador disponiendo de sector de enriquecimiento, intermedio y de agotamiento.

Un balance de materia global sobre una superficie de control que incluya en un caso a la columna completa y en otros un tramo de la misma desde un piso determinado, nos llevaría a las siguientes ecuaciones para el sector intermedio:

$$B - R = \bar{V}_b - L_{b+1} = \cdots = V_S - L_{S+1} = \cdots = V_a - \bar{L}_{a+1} = D - A = T \qquad [14.51]$$

Análogamente un balance de componente volátil nos llevaría a las siguientes ecuaciones:

$$Bz_B - Rx_R = \bar{V}_b \cdot \bar{y}_b - \bar{L}_{b+1} \cdot x_{b+1} = \cdots = V_S \cdot y_s - \bar{L}_{S+1} \cdot x_{S+1} = \cdots =$$

$$= V_a \cdot y_a - \bar{L}_{a+1} \cdot \bar{x}_{a+1} = \cdots = Dz_D - Az_A = Tz_T \qquad [14.52]$$

Recogiendo la relación para el piso s del sector intermedio:

$$V_S \cdot y_S - \bar{L}_{S+1} x_{S+1} = Dz_D - Az_A \quad \therefore \quad y_S = \frac{\bar{L}_{S+1}}{V_S} x_{S+1} + \frac{Dz_D - Az_A}{V_S} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_a = \frac{\bar{L}_{a+1}}{V_a} \bar{x}_{a+1} + \frac{Dz_D - Az_A}{V_a} \quad \therefore \quad \bar{y}_b = \frac{\bar{L}_{b+1}}{\bar{V}_b} x_{b+1} + \frac{Dz_D - Az_A}{\bar{V}_b} \qquad [14.53]$$

Expresiones de la recta operativa correspondiente al sector intermedio, que también deberemos utilizar para encontrar el número total de pisos en esta columna compleja.

Análogamente los balances entálpicos tomarían las formas siguientes:

$$B\mathcal{H}_B - RM_R = \bar{V}_b \bar{H}_b - \bar{L}_{b+1} h_{b+1} = \cdots = V_S H_S - \bar{L}_{S+1} h_{S+1} = \cdots =$$

$$= \cdots = V_a H_a - \bar{L}_{a+1} \bar{h}_{a+1} = DM_D - A\mathcal{H}_A = TM_T \qquad [14.54]$$

Que nos expresa el caudal neto de entalpía que asciende o desciende por el sector intermedio.

La construcción gráfica que nos llevaría a la determinación del número de pisos teóricos en este caso particular, sería análoga a la desarrollada en la columna convencional, pero teniendo en cuenta que aquí existen tres líneas de operación, representativas de los sectores de enriquecimiento, intermedio y de agotamiento, teniendo que trazarse la escalera comprendida entre la línea de equilibrio y las tres rectas operativas, desde z_D hasta x_R.

14.3. Método analítico de Lewis

Si una columna tiene un elevado número de pisos puede aceptarse que:

$$x_{n+1} = x_n + \frac{dx}{dn} \quad \therefore \quad \frac{dn}{dx} = \frac{1}{x_{n+1} - x_n} \qquad [14.55]$$

De la ecuación de balance de componente volátil en el sector de enriquecimiento:

[14.27]: $$y_n = \frac{L_{n+1}}{L_{n+1} + D} x_{n+1} + \frac{D}{L_{n+1} + D} z_D \quad \therefore \quad x_{n+1} = y_n - \frac{D}{L_{n+1}} (z_D - y_n) \qquad [14.56]$$

De [14.55] y [14.56]:

$$y_n - \frac{D}{L_{n+1} + D} (z_D - y_n) = x_n + \frac{dx}{dn} \quad \therefore \quad \frac{dn}{dx} = \frac{1}{y_n - x_n - \frac{D}{L_{n+1}} (z_D - y_n)} \qquad [14.57]$$

Integrando:

$$N = \int_0^N dn = \int_{x_A}^{x_D} \frac{dx}{y_n - x_n - \left(\frac{D}{L_{n+1}}\right)(z_D - y_n)} \qquad [14.58]$$

Expresión que puede utilizarse para calcular el número de pisos del sector de enriquecimiento. Análogamente, en el sector de agotamiento:

$$x_{m+1} = x_m + \frac{dx}{dm} \quad \therefore \quad \frac{dm}{dx} = \frac{1}{x_{m+1} - x_m} \qquad [14.59]$$

De la ecuación de balance de componente volátil en el sector de agotamiento:

[14.31]: $$y_m = \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R} x_{m+1} - \frac{R}{L_{m+1} - R} x_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad x_{m+1} = y_m + \frac{R}{L_{m+1}} (x_R - y_m) = x_m + \frac{dx}{dm} \qquad [14.60]$$

$$\frac{dm}{dx} = \frac{1}{y_m - x_m + \left(\frac{R}{L_{m+1}}\right)(x_R - y_R)} \qquad [14.61]$$

Integrando:

$$M = \int_0^M dm = \int_{x_R}^{x_A} \frac{dx}{y_m - x_m + \frac{R}{L_{m+1}} (x_R - y_m)} \qquad [14.62]$$

Expresión análoga a utilizar para calcular el número de pisos del sector de agotamiento. Por consiguiente, el número total de pisos sería:

$$N + M = \int_{x_A}^{x_D} \frac{dx}{y_n - x_n - \left(\frac{D}{L_{n+1}}\right)(z_D - y_n)} + \int_{x_R}^{x_A} \frac{dx}{y_m - x_m - \left(\frac{R}{L_{m+1}}\right)(x_R - y_m)} \qquad [14.63]$$

14.4. Método gráfico de Ponchon y Savarit

Al ser un método gráfico riguroso que utilizará tanto los balances de materia como los entálpicos, se podrá aplicar a cualquier mezcla binaria a separar sin que se tenga restricciones al respecto.

Considérese una columna de rectificación adiabática de mezclas binarias con presión en cabeza controlante. Este método toma como variables de diseño fijas las siguientes:

$$A,\ z_A,\ T_A,\ P_A$$

y como variables de diseño libres:

$$Z_D,\ x_R,\ L_D/D,\ a_{\text{óptimo}}$$

Utilizando además, las constantes de equilibrio, entalpías específicas para la fase líquida y para la fase vapor, como funciones de la temperatura, expresadas de la forma siguiente:

$$k = k(T) \quad ; \quad h = h(T) \quad ; \quad H = H(T)$$

Recordando la ecuaciones de balances de materia total y de componente volátil así como las de entalpía, tendremos:

$$\bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = (D + L_D) - L_D = D \qquad [14.4]$$

$$\bar{V}_a\bar{y}_a - L_{a+1}x_{a+1} = \cdots = V_n y_n - L_{n+1}x_{n+1} = \cdots = (D + L_D)y_{M+N} - L_D x_D = Dz_D \qquad [14.64]$$

$$\bar{V}_a\bar{H}_a - L_{a+1}h_{a+1} = \cdots = V_n H_n - L_{n+1}h_{n+1} = \cdots =$$

$$= (D + L_D)H_{M+N} - L_D h_D = D\mathcal{H}_D + Q_D = D \cdot M_D \qquad [14.5]$$

donde:

D = Es el caudal neto de materia ascendente por el sector de enriquecimiento, que se corresponde con la corriente de destilado.

Dz_D = Es el caudal neto de materia de componente volátil ascendente por el sector de enriquecimiento.

DM_D = Es el caudal neto de entalpía ascendente por el sector de enriquecimiento, suma del portado por la corriente destilado ($D\mathcal{H}_D$) y el extraído en el condensador (Q_D).

Tomando una de las ecuaciones genéricas de balance de componente volátil y transformando se tiene:

$$[14.64] \rightarrow \quad V_n y_n = L_{n+1}x_{n+1} + Dz_D \quad \therefore \quad (L_{n+1} + D)y_n = L_{n+1}x_{n+1} + Dz_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{z_D - y_n}{y_n - x_{n+1}} \qquad [14.65]$$

Por otra parte, de forma análoga:

$$[14.4] \rightarrow \quad V_n = L_{n+1} + D \rightarrow (L_{n+1} + D)H_n = L_{n+1}h_{n+1} + DM_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{n+1}(H_n - h_{n+1}) = D(M_D - H_n) \quad \therefore \quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{M_D - H_n}{H_n - h_{n+1}} \qquad [14.66]$$

Igualando los segundos miembros de las dos últimas expresiones para L_{n+1}/D, se tiene:

$$\frac{z_D - y_n}{y_n - x_{n+1}} = \frac{M_D - H_n}{H_n - h_{n+1}} \quad \therefore \quad \frac{M_D - H_n}{z_D - y_n} = \frac{H_n - h_{n+1}}{y_n - x_{n+1}} \qquad [14.67]$$

Expresión última coincidente con la ecuación de una recta que pasa por los puntos:

$$(h_{n+1},\ x_{n+1}),\ (H_n,\ y_n) \quad \text{y} \quad (M_D,\ z_D)$$

En una representación gráfica h frente a x y H frente a y, esta ecuación es de la recta operativa de enriquecimiento que pasa por el polo de enriquecimiento (M_D, z_D) y une el punto (h_{n+1}, x_{n+1}) representativo de la corriente líquida descendente del piso $n + 1$ con el punto (H_n, y_n) también representativo de la corriente de vapor ascendente del piso inmediatamente inferior, n.

Análogamente para el sector de agotamiento:

$$\bar{L}_{a+1} - V_a = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = L_1 - V_R = (R + V_R) - V_R = R \qquad [14.16]$$

$$\bar{L}_{a+1}\bar{x}_{a+1} - V_a y_a = \cdots = L_{m+1}x_{m+1} - V_m y_m = \cdots =$$

$$= L_1 x_1 - V_R y_R = (R + V_R)x_1 - V_R y_R = R x_R \qquad [14.68]$$

$$\bar{L}_{a+1}\bar{h}_{a+1} - V_a H_a = \cdots = L_{m+1}h_{m+1} - V_m H_m = \cdots = L_1 h_1 - V_R H_R =$$

$$= (R + V_R)h_1 - V_R H_R = R h_R - Q_R = R \cdot M_R \qquad [14.17]$$

donde:

R = Es el caudal neto total de materia descendente por el sector de agotamiento, que se corresponde con la corriente de residuo.

Rx_R = Es el caudal neto de materia de componente volátil descendente por el sector de agotamiento.

RM_R = Es el caudal neto de entalpía descendente por el sector de agotamiento, diferencia entre el portado por la corriente de residuo (Rh_R) y el caudal suministrado por la caldera (Q_R).

Tomando una de las ecuaciones genéricas de balance de componente volátil y transformando se tiene:

$$[14.68] \rightarrow \quad (L_{m+1} - R)y_m = L_{m+1}x_{m+1} - Rx_R \quad \therefore \quad L_{m+1}(y_m - x_{m+1}) = R(y_m - x_R) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{L_{m+1}}{R} = \frac{y_m - x_R}{y_m - x_{m+1}} \qquad [14.69]$$

Por otra parte, de forma análoga:

$$[14.16] \rightarrow \qquad L_{m+1} - V_m = R \quad \therefore \quad V_m = L_{m+1} - R$$

$$L_{m+1}h_{m+1} - (L_{m+1} - R)H_m = RM_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{m+1}(h_{m+1} - H_m) = R(M_R - H_m) \quad \therefore \quad \frac{L_{m+1}}{R} = \frac{H_m - M_R}{H_m - h_{m+1}} \qquad [14.70]$$

Igualando los segundos miembros de las dos últimas expresiones para L_{n+1}/R, se tiene:

$$\frac{H_m - M_R}{H_m - h_{m+1}} = \frac{y_m - x_R}{y_m - x_{m+1}} \quad \therefore \quad \frac{H_m - M_R}{y_m - x_R} = \frac{H_m - h_{m+1}}{y_m - x_{m+1}} \qquad [14.71]$$

Expresión última coincidente con la ecuación de una recta que pasa por los puntos:

$$(H_m, y_m), (h_{m+1}, x_{m+1}) \quad \text{y} \quad (M_R, x_R)$$

En una representación gráfica h frente a x y H frente a y, esta ecuación es de la recta operativa de agotamiento que pasa por el polo de agotamiento (M_R, x_R) y une el punto (h_{m+1}, x_{m+1}) representativo de la corriente líquida descendente del piso $m + 1$ con el punto (H_m, y_m) también representativo de la corriente de vapor ascendente del piso inmediatamente inferior, m.

Un balance de materia total en toda la columna nos llevaría a las siguientes ecuaciones:

$$[14.36] \rightarrow \quad (D + R)z_A = Dz_D + Rx_R \quad \therefore \quad D(z_A - z_D) = R(x_R - z_A) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{D}{R} = \frac{x_R - z_A}{z_A - z_D} = \frac{z_A - x_R}{z_D - z_A} \qquad [14.72]$$

Análogamente otro balance entálpico nos llevaría a:

$$[14.35] \rightarrow \quad (D + R)\mathcal{H}_A = DM_D + RM_R \quad \therefore \quad D(\mathcal{H}_A - M_D) = R(M_R - \mathcal{H}_A) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{D}{R} = \frac{M_R - \mathcal{H}_A}{\mathcal{H}_A - M_D} = \frac{\mathcal{H}_A - M_R}{M_D - \mathcal{H}_A} \qquad [14.73]$$

Igualando los segundos miembros de las dos últimas ecuaciones representativas de la razón D/R se tendrá:

$$\frac{\mathcal{H}_A - M_R}{z_A - x_R} = \frac{M_D - \mathcal{H}_A}{z_D - z_A} \qquad [14.74]$$

Expresión última coincidente con la ecuación de una recta denominada polar, que pasa por los puntos:

$$(M_D, z_D), (\mathcal{H}_A, z_A) \quad \text{y} \quad (M_R, x_R)$$

representativos del polo de enriquecimiento (M_D, z_D), alimento $(\mathcal{H}_A, z_A)$ y polo de agotamiento (M_R, x_R) respectivamente, en una representación gráfica h frente a x y H frente a y.

Teniendo en cuenta las ecuaciones ya deducidas de balance de materia total y entálpico:

$$[14.4] \rightarrow \quad V_n = L_{n+1} + D \rightarrow (L_{n+1} + D)H_n = L_{n+1}h_{n+1} + DM_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{m+1}(H_n - h_{n+1}) - D(M_D - H_n) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{M_D - H_n}{H_n - h_{n+1}} \quad \therefore \quad \frac{L_D}{D} = \frac{M_D - H_{M+N}}{H_{M+N} - h_D} \qquad [14.75]$$

Ecuación que nos da el valor de la razón de reflujo externa en función de las entalpías específicas: M_D, H_{M+N} y h_D.

Análogamente:

$$[14.4] \rightarrow \quad D = V_n - L_{n+1} \rightarrow V_nH_n - L_{n+1}h_{n+1} = (V_n - L_{n+1})M_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{n+1}(M_D - h_{n+1}) = V_n(M_D - H_n) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{L_{n+1}}{V_n} = \frac{M_D - H_n}{M_D - h_{n+1}} \quad \therefore \quad \frac{L_D}{V_{M+N}} = \frac{M_D - H_{M+N}}{M_D - h_D} \qquad [14.76]$$

Ecuación que nos da el valor de la razón de reflujo interna para el tope de la columna también en función de las entalpías específicas: M_D, H_{M+N} y h_D.

De forma análoga para el sector de agotamiento:

[14.16] →
$$L_{m+1} - V_m = R \quad \therefore \quad V_m = L_{m+1} - R$$

$$L_{m+1}h_{m+1} - (L_{m+1} - R)H_m = RM_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{m+1}(h_{m+1} - H_m) = R(H_R - H_m) \quad \therefore \quad \frac{L_{m+1}}{R} = \frac{H_m - M_R}{H_m - h_{m+1}} \qquad [14.77]$$

Ecuación que nos da el valor de la razón de reflujo externa para el sector de agotamiento en función de las entalpías específicas: H_m, M_R y h_{m+1}.

De forma análoga:

$$L_{m+1} - V_m = R$$

$$L_{m+1}h_{m+1} - V_mH_m = (L_{m+1} - V_m)M_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L_{m+1}(h_{m+1} - H_R) = V_m(H_m - M_R) \quad \therefore \quad \frac{L_{m+1}}{V_m} = \frac{H_m - M_R}{h_{m+1} - M_R} \qquad [14.78]$$

Ecuación que nos da la razón de reflujo interna para el sector de agotamiento en función de las entalpías específicas: H_m, h_{m+1} y M_R.

14.4.1. Determinación del número de etapas o pisos teóricos

En un diagrama entalpía-concentración H frente a y y h frente a x se representan:

— Línea del vapor: H frente a y.
— Línea del líquido: h frente a x.
— Polo de enriquecimiento: (M_D, z_D).
— Alimentación: $(\mathcal{H}_A, z_A)$.
— Polo de agotamiento: (M_R, x_R).
— Recta polar que pasa por: (M_D, z_D), $(\mathcal{H}_A, z_A)$ y (M_R, x_R).

Por otra parte, en un diagrama de composiciones y frente a x, se representa la línea de equilibrio, de manera que para cada composición x de la fase líquida encontramos la correspondiente y de la fase gaseosa y viceversa. Si el condensador es parcial tendremos para cada (y_D, x_D) la pareja de puntos en el diagrama entalpía-concentración: (y_D, H_D) y (x_D, h_D). El segmento que los une será representativo de la etapa teórica correspondiente al condensador.

Si el condensador es total se verificará:

$$z_D = x_D = y_D = y_{M+N}$$

y no dispondremos de etapa teórica.

En el caso anterior de condensador parcial, si trazamos la recta que pasa por los puntos (M_D, z_D) y (h_D, x_D), ésta cortará a la línea del vapor en el punto (H_{M+N}, y_{M+N}) representativo de la corriente de vapor que asciende del piso superior $M + N$. Utilizando a continuación el valor encontrado y_{M+N}, en el diagrama de composiciones, podremos encontrar el correspondiente x_{M+N} de equilibrio, por lo que disponemos ya de los dos puntos: (H_{M+N}, y_{M+N}) y (h_{M+n}, x_{M+N}),

extremos del segmento representativo de la etapa de equilibrio superior de la columna $M + N$ o piso $M + N$.

Si trazamos la recta que pasa por por los puntos (M_D, z_D) y (h_{M+N}, x_{M+N}), ésta cortará a la línea del vapor en el punto (H_{M+N-1}, y_{M+N-1}), representativo de la corriente de vapor ascendente del piso $M + N - 1$. Utilizando a continuación el valor calculado y_{M+N-1}, en el diagrama de composiciones, podremos encontrar el correspondiente, x_{M+N-1}, de equilibrio, por lo que dispondremos ya de los dos puntos: (H_{M+N-1}, y_{M+N-1}) y (h_{M+N-1}, x_{M+N-1}) extremos del segmento representativo de la etapa o piso $M + N - 1$ de la columna.

Así se continuaría la construcción hasta encontrar un segmento representativo de una etapa de equilibrio que corte a la recta polar, ése será el piso o etapa teórica de alimentación. A partir de aquí se seguiría la construcción en forma análoga a como la hemos realizado hasta ahora pero utilizando el polo de agotamiento (M_R, x_R) en lugar del de enriquecimiento (M_D, z_D).

La construcción se terminaría cuando el segmento representativo del último piso o etapa sobrepase la composición del residuo representada por el punto (h_R, x_R).

En la Figura 14.9, se representa en diagrama entalpía específica frente a concentración la forma de determinación del número de etapas teóricas o pisos, según el método de Ponchon y Savarit, para una columna de rectificación de mezclas binarias convencional, con condensador y caldera parciales y piso de alimentación.

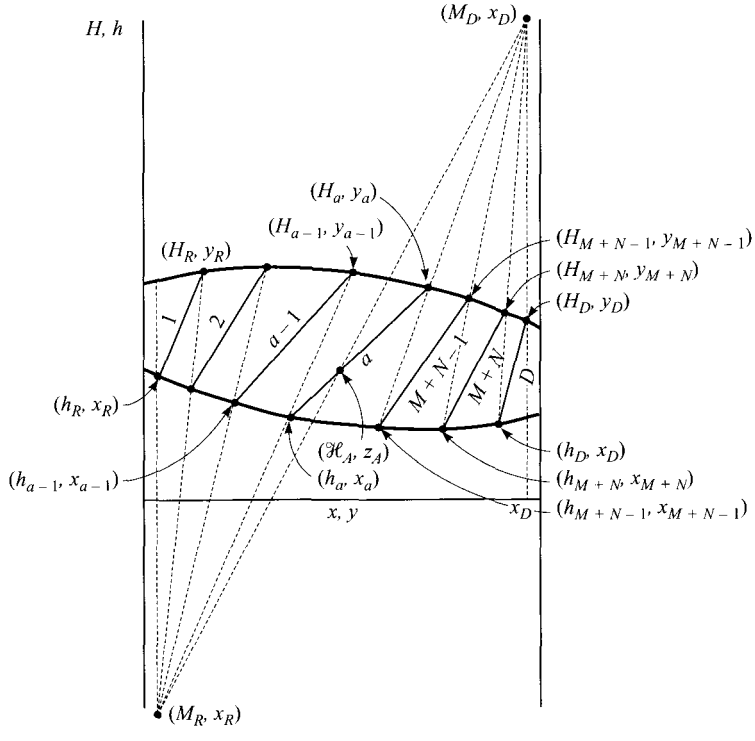


Figura 14.9. Representación gráfica en diagrama entalpía específica-concentración utilizada para la determinación del número de etapas o pisos teóricos por el método de Ponchon y Savarit, de una columna de rectificación convencional de mezclas binaria, con caldera, condensador parcial y piso de alimentación.

Si el condensador es total, al verificarse la relación:

$$z_D = y_D = x_D = y_{M+N}$$

Teniendo en cuenta el valor de y_{M+N} obtendríamos el correspondiente de equilibrio x_{M+N} a partir del diagrama de composiciones de equilibrio, por lo que dispondríamos ya de los dos puntos: (H_{M+N}, y_{M+N}), (h_{M+N}, x_{M+N}), extremos del segmento representativo de la etapa de equilibrio correspondiente a la parte superior de la columna, es decir la $M+N$.

Si se traza la recta que pasa por los puntos: (M_D, z_D) y (h_{M+N}, x_{M+N}), ésta cortará a la línea de vapor en el punto (H_{M+N-1}, y_{M+N-1}), representativo de la corriente de vapor ascendente del piso $M + N - 1$. Utilizando a continuación el valor encontrado para y_{M+N-1}, podríamos encontrar, en el diagrama de composiciones el correspondiente x_{M+N-1}, de equilibrio, por lo que dispondríamos de los dos puntos: (H_{M+N-1}, y_{M+N-1}) y (h_{M+N-1}, x_{M+N-1}), extremos del segmento representativo de la etapa teórica o piso, $M + N - 1$, de la columna. A partir de aquí se seguiría como en el caso anterior de condensador parcial.

De la misma forma que hemos comenzado la determinación del número de pisos o etapas desde la parte superior de la columna, lo podríamos haber hecho desde la parte inferior, o también empezar dede los dos extremos y terminar en el piso de alimentación.

Es evidente que, siempre, a la caldera le corresponderá un piso o etapa teórica y de forma análoga al condensador si éste fuera parcial, por lo que del número total de pisos o etapas habrá que descontar dos, quedando el resto para la propia columna.

Por otra parte, lo normal que suceda será que el número total de pisos encontrados en la construcción gráfica no sea entero, lo cual no quiere decir que tengamos que redondear ya que son pisos o etapas teóricas, y para obtener las correspondientes reales habrá que dividir por la eficacia global para todos los pisos, entonces, si el número total de los mismos no es entero, se redondeará incrementándose en una unidad. Si la eficacia se diera por sectores, habría que dividir el número de pisos obtenidos en cada sector por su correspondiente eficacia, obteniendo así los pisos reales de cada sector, y sumando, los de la columna completa.

Por último, si la eficacia se diera para cada piso, en particular, habría que dividir cada piso por su eficacia, para obtener su equivalencia real. La suma nos daría el número de pisos reales para la columna completa.

14.4.2. Inyección directa de vapor

Si uno de los dos componentes de la mezcla binaria a destilar fuera agua, se hace factible la sustitución de la caldera por una corriente C de vapor directo.

De forma inmediata se llegará a las ecuaciones siguientes:

$$\frac{\mathcal{H}_A - M_R}{z_A - x_R} = \frac{M_D - \mathcal{H}_A}{z_D - z_A} \quad \Rightarrow \quad \frac{\mathcal{H}_A - M_C}{z_A - x_C} = \frac{M_D - \mathcal{H}_A}{z_D - z_A} \qquad [14.79]$$

Ecuación última que es la de una línea recta que pasa por los puntos:

$$\left\{\begin{array}{c} (\mathcal{H}_A, z_A)\text{: Representativo de la alimentación} \\ (M_C, x_C)\text{: Representativo del polo de agotamiento} \\ (M_D, z_D)\text{: Representativo del polo de enriquecimiento} \end{array}\right\}$$

donde:

M_C = Es la entalpía específica de la corriente neta de materia que desciende o asciende por el sector de agotamiento.

x_C = Es la fracción molar de componente volátil en la misma.

Un balance de materia total para toda la columna (*véase* Figura 14.7) daría:

$$A + C = D + R \qquad [14.80]$$

Por otra parte, si se tiene en cuenta el punto de intersección de coordenadas $(\mathcal{H}_S, x_S)$, de las rectas que pasan por las parejas de puntos:

$$(M_D, z_D), (h_R, x_R) \quad \text{y} \quad (H_C, 0), (\mathcal{H}_A, z_A)$$

se llegaría fácilmente a las siguientes relaciones:

$$\frac{C}{A} = \frac{\mathcal{H}_S - \mathcal{H}_A}{H_C - \mathcal{H}_S} = \frac{z_S - z_A}{0 - z_S} \quad \therefore \quad \frac{\mathcal{H}_S - \mathcal{H}_A}{z_S - z_A} = \frac{H_C - \mathcal{H}_S}{0 - z_S} \qquad [14.81]$$

que nos daría la cantidad de vapor a introducir por unidad de cantidad de alimento. En la Figura 14.10, se hace una representación gráfica de los puntos y líneas relevantes para llevar a cabo la determinación del número de etapas teóricas o pisos teóricos siguiendo el método de Ponchon y Savarit, éstos son:

— Polo de enriquecimiento: (M_D, z_D).
— Alimento: $(\mathcal{H}_A, z_A)$.
— Polo de agotamiento: (M_C, x_C).
— Residuo: (h_R, x_R).
— Vapor para la inyección directa: $(H_C, 0)$.
— Punto singular: $(\mathcal{H}_S, x_S)$.

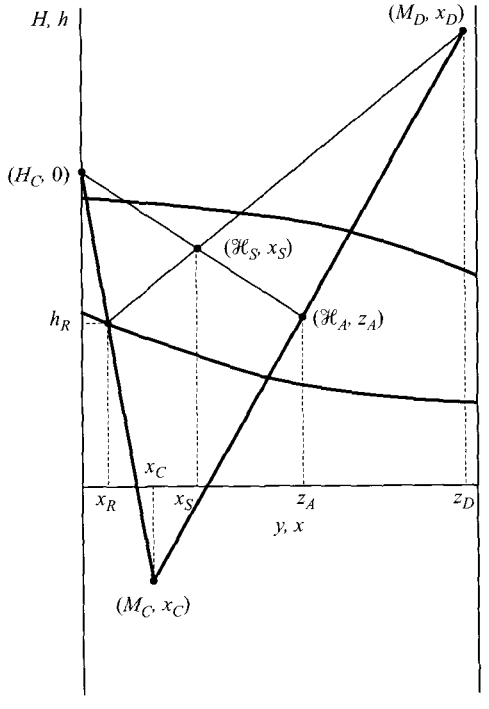


Figura 14.10. Representación gráfica de los puntos y líneas relevantes para llevar a cabo la determinación del número de etapas o pisos teóricos siguiendo el método de Ponchon y Savarit.

La construcción gráfica que llevaría a la determinación del número de pisos o etapas teóricas necesarias es similar a la expuesta para la columna convencional.

— Se utiliza el polo de enriquecimiento (M_D, z_D) para trazar las correspondientes líneas de operación que relacionan las condiciones entre pisos.
— Se utiliza el diagrama de composición para encontrar las composiciones de equilibrio en un mismo piso.
— Una vez que el segmento representativo de una etapa teórica corte a la línea polar (M_D, z_D), (M_C, x_C) (ese segmento representará el piso de alimentación) el procedimiento se continúa pero utilizando ahora como polo, el correspondiente del sector de agotamiento (M_C, x_C), siguiéndose hasta que un segmento representativo de piso supere la composición del residuo x_R. Ese segmento constituirá la primera etapa teórica para la columna.

También podríamos haber empezado la construcción tomando primero el polo de agotamiento, o bien desde los dos extremos hasta terminar en el piso de alimentación.

14.4.3. Columnas complejas

En la Figura 14.8 se representa de forma esquematizada una columna de rectificación con dos corrientes de alimentación A y B, caldera y condensador como ejemplo más simplificado de columna compleja. Los balances de materia totales o de componente volátil, y los correspondientes entálpicos, genéricos o específicos, nos llevan a las siguientes ecuaciones:

$$A + B = D + R \quad \therefore \quad D - A = B - R = T \qquad [14.48]$$

$$Az_A + Bz_B = Dz_D + Rx_R \quad \therefore \quad Dz_D - Az_A = Bz_B - Rx_R = Tz_T \qquad [14.49]$$

$$Az_A = (q_A \cdot A)x_A + [(1 - q_A)A]y_A \qquad [14.82]$$

$$Bz_B = (q_B \cdot B)x_B + [(1 - q_B)B]y_B \qquad [14.83]$$

$$A\mathcal{H}_A + B\mathcal{H}_B = (D\mathcal{H}_D + Q_D) + (Rh_R - Q_R) = DM_D + RM_R \quad \therefore$$
$$DM_D - A\mathcal{H}_A = B\mathcal{H}_B - RM_R = TM_T \qquad [14.50]$$

Análogamente, en el sector de enriquecimiento:

$$\bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = (L_D + D) - L_D = D \qquad [14.4]$$

$$\bar{V}_a\bar{y}_a - L_{a+1}x_{a+1} = \cdots = V_ny_n - L_{n+1}x_{n+1} = \cdots = (L_D + D)y_{M+N} - L_Dx_D = Dz_D \qquad [14.65]$$

$$\bar{V}_a\bar{H}_a - L_{a+1}h_{a+1} = \cdots = V_nH_n - L_{n+1}h_{n+1} = \cdots =$$
$$= (L_D + D)H_{M+N} - L_Dh_D = D\mathcal{H}_D + Q_D = DM_D \qquad [14.5]$$

Ídem en el sector de agotamiento:

$$[14.16] \rightarrow \quad \bar{L}_{b+1} - V_b = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = L_1 - V_R = (R + V_R) - V_R = R \qquad [14.84]$$

$$\bar{L}_{b+1}\bar{x}_{b+1} - V_by_b = \cdots = L_{m+1}x_{m+1} - V_my_m = \cdots =$$
$$= L_1x_1 - V_Ry_R = (R + V_R)x_1 - V_Ry_R = Rx_R \qquad [14.85]$$

$$\bar{L}_{b+1}\bar{h}_{b+1} - V_bH_b = \cdots = L_{m+1}h_{m+1} - V_mH_m = \cdots = L_1h_1 - V_RH_R =$$
$$= (R + V_R)h_1 - V_RH_R = Rh_R - Q_R = RM_R \qquad [14.86]$$

Ídem en el sector intermedio:

$$B - R = \bar{V}_b - L_{b+1} = \cdots = V_S - L_{S+1} = \cdots = V_a - \bar{L}_{a+1} = \cdots = D - A = T \qquad [14.51]$$

$$Bz_B - Rx_R = \bar{V}_b\bar{y}_b - L_{b+1}x_{b+1} = \cdots = V_Sy_S - L_{S+1}x_{S+1} = \cdots =$$
$$= V_ay_a - \bar{L}_{a+1}\bar{x}_{a+1} = \cdots = Dz_D - Az_A = Tz_T \qquad [14.52]$$

$$B\mathcal{H}_B - RM_R = \bar{V}_b\bar{H}_b - L_{b+1}h_{b+1} = \cdots = V_SH_S - L_{S+1}h_{S+1} = \cdots =$$
$$= V_aH_a - \bar{L}_{a+1}\bar{h}_{a+1} = DM_D - A\mathcal{H}_A = TM_T \qquad [14.54]$$

En la Figura 14.11, se representan los casos siguientes:

a) B, segundo alimento tal que $D < B$ y $F = A + B$.
b) B, segundo alimento tal que $D > B$ y $F = A + B$.
c) Extracción lateral en el sector de enriquecimiento.
d) Extracción lateral en el sector de agotamiento.

14.5. Método riguroso gráfico de diseño en diagrama de distribución *y-x*

14.5.1. Columna convencional

Constituida por un condensador, un sector de enriquecimiento, un piso de alimentación, un sector de agotamiento y una caldera.

Cuando el número de pisos teóricos resulta elevado, convendría realizar la determinación gráfica de los mismos en un diagrama de distribución *y-x*, en el que las líneas de operación de enriquecimiento y de agotamiento son curvas y hay que determinarlas punto a punto con el auxilio del diagrama entálpico: (*H-y*), (*h-x*).

Se operaría como sigue:

En diagrama de distribución *y-x*, se representan:

— Línea de equilibrio.
— Puntos singulares: (z_D, z_D), (z_A, z_A), (x_R, x_R).
— Línea q (a partir de la condición térmica del alimento).
— Líneas operativas de enriquecimiento y de agotamiento.

En la representación de las líneas operativas tendremos que hacer uso del diagrama entálpico: (*H-y*), (*h-x*), como se indica a continuación:

En el diagrama (*H-y*), (*h-x*), correspondiente a la Figura 14.12 se representan:

— Líneas de vapor (*H-y*) y de líquido (*h-x*).
— Polos de enriquecimiento (M_D, z_D) y agotamiento (M_R, x_R).
— Alimentación (H_A, z_A).

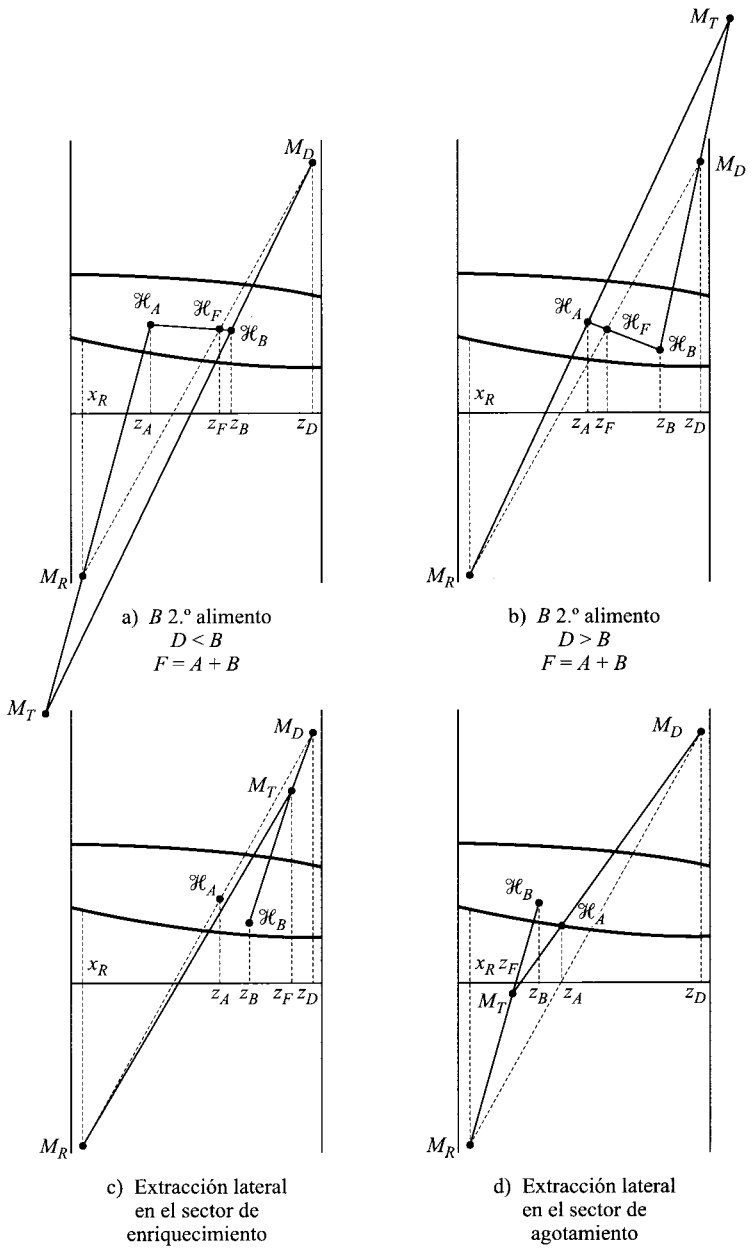


Figura 14.11. Representación gráfica esquematizada de distintos casos posibles en columnas de rectificación con dos alimentos o alimento y extracción lateral: a) *B*, 2.° alimento tal que $D < B$ y $F = A + B$; b) *B*, 2.° alimento tal que $D > B$ y $F = A + B$; c) Extracción lateral en el sector de enriquecimiento; d) Extracción lateral en el sector de agotamiento.

Se traza un haz de rectas desde el polo de enriquecimiento que interceptarán a las líneas de líquido y vapor en puntos representativos de las condiciones entre pisos con composiciones x_{n+1} e y_n respectivamente.

La pareja de valores (x_{n+1}, y_n) de las composiciones entre pisos en este sector, representará a un punto de la línea operativa de enriquecimiento, genéricamente.

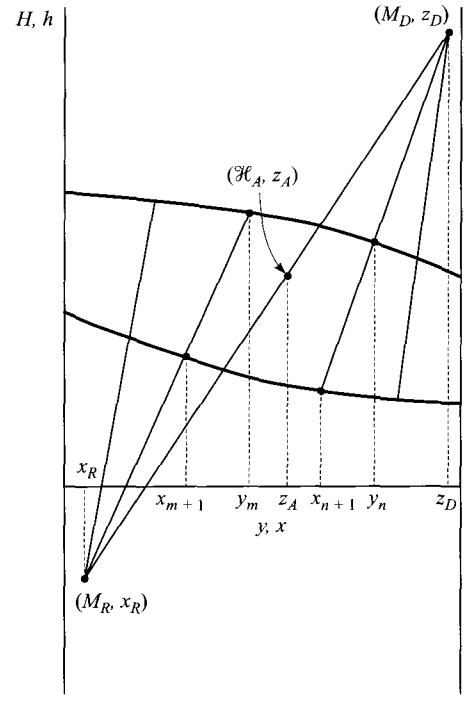


Figura 14.12. Representación en diagrama (H, h)-(y, x) de dos haces de rectas que pasan por los polos (M_D, z_D) y (M_R, x_R) para la obtención de los puntos (y_n, x_{n+1}) y (y_m, x_{m+1}) genéricos de las líneas operativas de enriquecimiento y agotamiento respectivamente.

Utilizando el polo de agotamiento (M_R, x_R), se operará de forma análoga.

La pareja de valores (x_{m+1}, y_m) representativa de las composiciones entre pisos en este sector, se corresponderá con un punto genérico de la línea operativa de agotamiento.

Las líneas operativas de enriquecimiento y de agotamiento se cortarán en un punto de la recta q, representativa de la condición térmica del alimento.

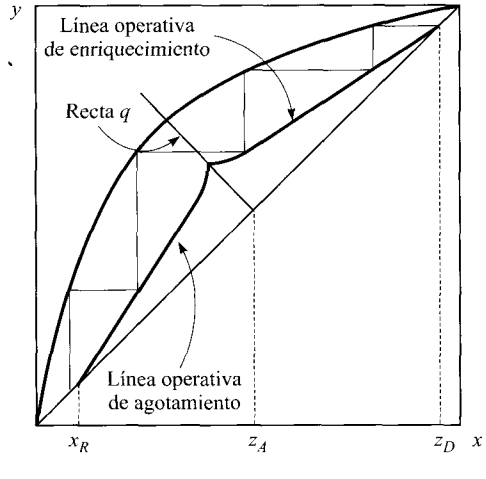


Figura 14.13. Representación en diagrama y-x de las líneas de equilibrio, operación de enriquecimiento, operación de agotamiento y de los escalones representativos de los pisos teóricos para llevar a cabo la operación de separación en una columna de rectificación.

Entre (z_D, z_D) y (x_R, x_R) se traza la escalera entre las líneas de equilibrio y de operación de enriquecimiento y de agotamiento, cuyo número de escalones nos indicará el correspondiente de pisos teóricos necesarios para verificar la separación por rectificación de la mezcla binaria. La construcción correspondiente se representa en la Figura 14.13.

14.5.2. Inyección directa de vapor

Si en lugar de la caldera se utiliza inyección directa de vapor de agua porque uno de los componentes de la mezcla binaria sea agua, la línea operativa de agotamiento terminaría en el punto $(0, x_R)$, como se muestra en la Figura 14.14.

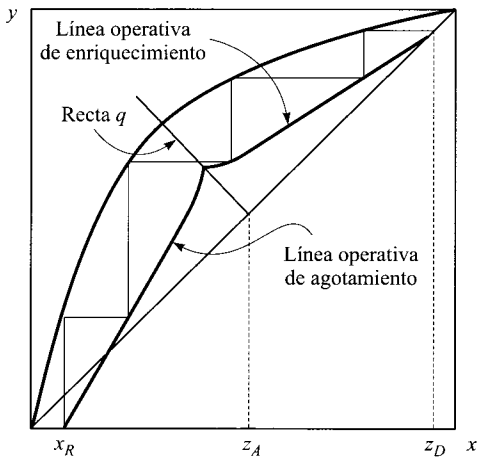


Figura 14.14. Representación en diagrama *y-x* de las líneas de equilibrio, operación de enriquecimiento, operación de agotamiento y de los escalones representativos de los pisos teóricos para llevar a cabo la operación de separación en una columna de rectificación en el caso de que se sustituya la caldera por inyección directa de vapor.

14.5.3. Columnas complejas

Si hubiera más de un alimento o existieran corrientes laterales de extracción de producto por cada nuevo alimento o extracción lateral, aparecerá un nuevo sector en la columna, con su correspondientes polo y recta *q*, que nos llevaría a una nueva línea de operación intermedia.

El número de pisos teóricos se obtendría trazando la escalera entre las líneas de equilibrio y las correspondientes de operación.

14.6. Columna convencional con sectores constituidos por tramos con relleno y tramos de pisos indistintamente

A modo de ejemplo, consideraremos una columna constituida por:

— Condensador total.
— Sector de enriquecimiento de relleno.
— Sector de agotamiento de pisos.

14.6.1. Método gráfico simplificado

Se utilizará el diagrama *y-x*.

Se operará como sigue:

En la Figura 14.15 se representan en diagrama: *y-x*:

— Curva de equilibrio.
— Recta de operación de enriquecimiento.
— Recta de operación de agotamiento.
— Recta *q*, representativa de la condición térmica del alimento.
— Los puntos siguientes:

$$(z_D, z_D), (z_A, z_A), (x_R, x_R)$$

Si no hubiera caldera, porque uno de los componentes fuera agua, y se inyectara directamente vapor de agua, se representaría $(0, x_R)$ que sustituiría al (x_R, x_R).

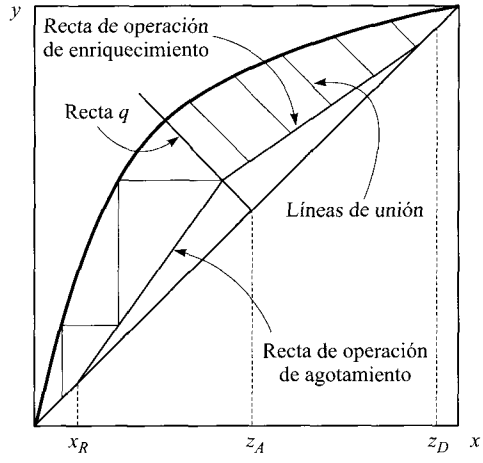


Figura 14.15. Representación gráfica en diagrama *y-x*, de las líneas de equilibrio, operación de enriquecimiento y operación de agotamiento, así como de las correspondientes líneas de unión en el sector de enriquecimiento y los escalones representativos de los pisos teóricos en el sector de agotamiento.

14.6.1.1. Sector de enriquecimiento

En el sector de enriquecimiento se trazan distintas líneas de unión que intersectarán con la línea de equilibrio puntos representativos de las condiciones interfaciales entre corrientes en el mismo.

Hay que tener en cuenta que si el condensador fuera parcial habría que empezar el trazado de las líneas de unión una vez que en la parte superior de la línea operativa de enriquecimiento se ha trazado un escalón representativo de una etapa teórica correspondiente al condensador parcial.

— Utilizando las ecuaciones adecuadas se determinará el número de unidades de transferencia.
— Teniendo en cuenta los coeficientes de transporte se determinará la altura de la unidad de transferencia para este sector.

— La altura del sector, será el producto: $H_{UT} \cdot N_{UT}$, donde:

H_{UT} = Altura de la unidad de transferencia.

N_{UT} = Número de unidades de transferencia.

14.6.1.2. Sector de agotamiento

En el sector de agotamiento, se traza la escalera entre las líneas de equilibrio y de operación de agotamiento, cuyo número de escalones se corresponderá con el de pisos teóricos.

Hay que tener en cuenta que la caldera se comporta como una etapa teórica, por lo que habrá que descontar un piso teórico a la hora de la evaluación de la altura de la columna en este sector de agotamiento.

Conociendo la eficacia de cada piso, o la media para el sector, se calculará el número de pisos reales.

La altura de columna para este sector de agotamiento se obtendrá mediante el producto $H_{PR} \cdot N_{PR}$, donde:

H_{PR} = Altura piso real.

N_{PR} = Número de pisos reales del sector de agotamiento.

14.6.1.3. Altura de la columna

La altura total de la columna se obtendrá sumando la altura del tramo correspondiente al sector de enriquecimiento y el de agotamiento.

14.6.2. Método gráfico riguroso en diagrama de distribución *y-x*

Se operará de forma similar pero con líneas de operación curvas obtenidas utilizando el diagrama entalpía-composición (*H-y*), (*h-x*) como sigue:

— Se traza un haz de rectas desde el polo de enriquecimiento que nos llevará a la determinación de los correspondientes puntos (x_{n+1}, y_n) de la línea de operación en el sector de enriquecimiento.

— Se opera de forma análoga desde el polo de agotamiento, que nos llevará a la determinación de los correspondientes puntos (x_{m+1}, y_m) de la línea de operación en el sector de agotamiento.

— Se operará como en el caso simplificado, trazando las líneas de unión que nos llevará a la determinación del número de unidades de transferencia y altura del sector de enriquecimiento, y de la escalera, entre líneas de equilibrio y de operación de agotamiento, que nos proporcionará el número de pisos teóricos, etc.

En la Figura 14.16 se representa la construcción correspondiente a este caso.

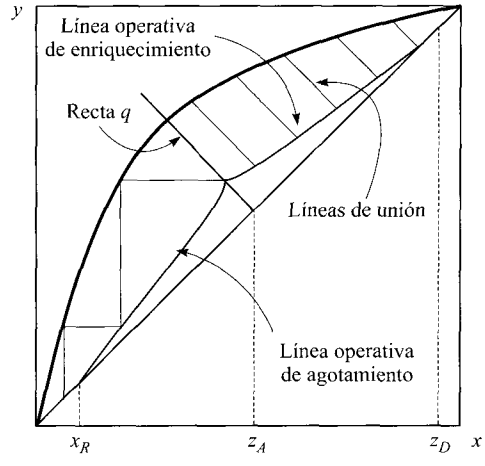


Figura 14.16. Representación gráfica en diagrama *y-x*, de la construcción necesaria para determinar el número de unidades de transferencia del sector de enriquecimiento y del número de etapas teóricas del sector de agotamiento.

— La altura total se obtendrá sumando la altura del tramo correspondiente al sector de enriquecimiento y al sector de agotamiento.

14.7. Columna compleja con sectores constituidos por tramos con relleno y tramos de pisos indistintamente

Imaginemos una columna constituida por:

— Sector de enriquecimiento.
— Varios sectores intermedios.
— Sector de agotamiento.
— Que pueden ser de relleno y/o de pisos indistintamente.

14.7.1. Método gráfico simplificado

A modo de ejemplo, consideremos una columna constituida por:

— Condensador total.
— Sector de enriquecimiento de pisos.
— Sector intermedio de relleno.
— Sector de agotamiento de pisos.

Se utilizará el diagrama *y-x*, y se operará como sigue:

— Se representarán:
  • Curva de equilibrio.

- Recta operativa de enriquecimiento.
- Recta operativa intermedia.
- Recta operativa de agotamiento.

Si no hubiera caldera, porque uno de los componentes fuera agua y se inyectara directamente vapor de agua, se representaría el punto $(0, x_R)$ por donde pasaría la recta operativa de agotamiento.

En la Figura 14.17 se representan los casos correspondientes: a) Con caldera parcial; y b) Con inyección directa de vapor.

A

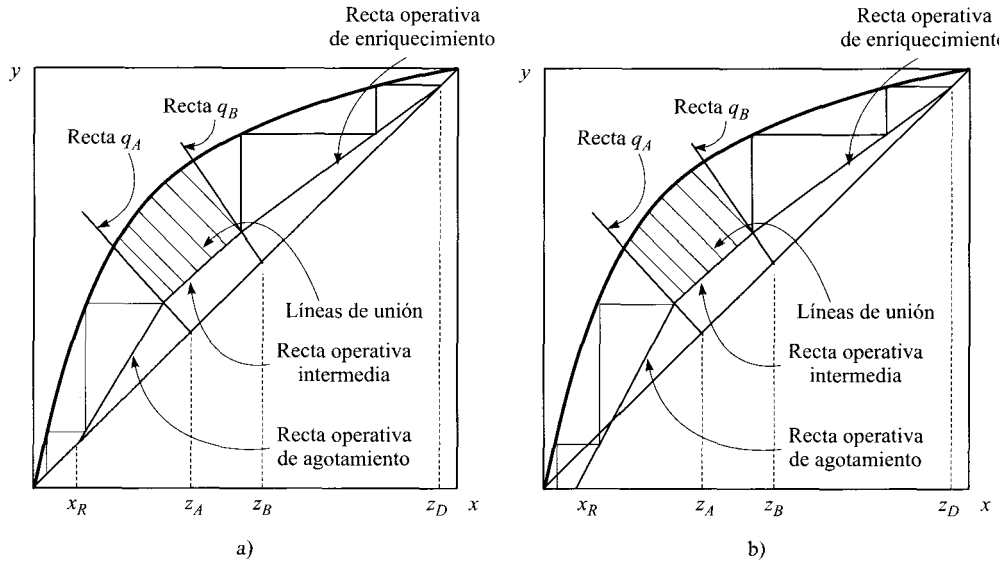


Figura 14.17. Representación gráfica de la construcción necesaria para verificación de la operación de rectificación en una columna compleja con sectores de enriquecimiento y agotamiento de platos, y sector intermedio de relleno: a) Con caldera parcial; y b) Con inyección directa de vapor.

14.7.1.1. Sector de enriquecimiento y sector de agotamiento

En este caso particular, al estar constituidos por pisos se operaría como se ha indicado ya en el diseño de la columna convencional por el método gráfico simplificado.

14.7.1.2. Sector intermedio

Al ser un sector constituido por elementos de relleno se operaría de forma análoga a como se indicó en el Apartado 8.3.1.2 para columnas de relleno, y que recordamos a continuación:

En el sector de la recta operativa intermedia, limitado en sus extremos por las dos rectas q, se trazan distintas líneas de unión que interceptarán con la línea de equilibrio puntos representativos de las condiciones interfaciales entre corrientes en el mismo.

Utilizando las ecuaciones adecuadas se determinará el número de unidades de transferencia, y teniendo en cuenta los coeficientes de transporte, se determinará la altura de la unidad de transferencia para cada sector.

La altura del sector intermedio, en este caso particular, vendrá dado por el producto $H_{UT} \cdot N_{UT}$, donde:

H_{UT} = Altura de la unidad de transferencia.

N_{UT} = Número de unidades de transferencia.

La altura total de la columna se obtendrá sumando la altura de cada tramo para cada uno de los sectores.

14.7.2. Método gráfico riguroso

Supuesto que se considera el mismo caso del Apartado 14.7.1, el procedimiento a seguir sería análogo, sustituyendo únicamente las rectas operativas de enriquecimiento, intermedia y agotamiento, por las correspondientes líneas curvas obtenidas a partir del diagrama entalpía composición, de forma similar a lo expresado en el Apartado 14.6.2.

14.8. Condiciones límites de operación

Son dos las condiciones límites de operación:

— Razón de reflujo mínima: Número de pisos infinito.
— Razón de reflujo infinita: Número de pisos mínimo.

A continuación pasamos a considerar estas condiciones límites para los distintos métodos empleados.

14.8.1. Razón de reflujo mínima

14.8.1.1. Método gráfico de McCabe-Thiele

En la Figura 14.18 se representa gráficamente en diagrama y frente a x:

a)
- Línea de equilibrio.
- Dos rectas de operación: DP y DP'.
- Recta q_H.

El punto P' de intersección de la recta q con la recta operativa DP', coincide con un punto de la línea de equilibrio.

b)
- Línea de equilibrio.
- Dos rectas de operación DP y DP'.
- Recta q_H.

La recta de operación DP, es tangente a la curva de equilibrio con el punto de tangencia T.

En el caso a) la pendiente de la recta de operación DP' sería mínima y por tener un punto en común con la línea de equilibrio, al seguir el procedimiento de trazado de escalones entre línea de equilibrio y recta de operación, se obtendría un número infinito de tales escalones o pisos teóricos.

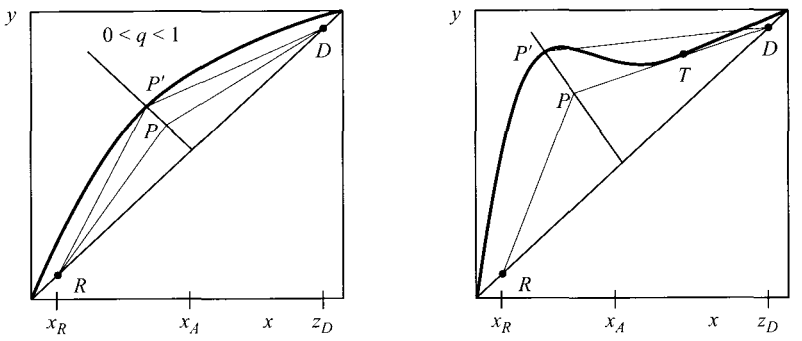


Figura 14.18. Representación gráfica en diagrama *y* frente a *x*: a) Recta de operación *DP'* de pendiente mínima; b) Recta de operación *DP*, con punto de tangencia *T*.

En el caso b) la pendiente de la recta de operación *DP* tangente a la línea de equilibrio, tiene mayor pendiente que la correspondiente *DP'*, contando también con un punto de la línea de equilibrio, el de tangencia *T*. Por lo cual con esta recta operativa también se conseguirá un número de pisos infinito y sería la que nos daría por su pendiente la razón de reflujo mínima.

A continuación se dan las expresiones correspondientes tanto para la razón de reflujo externa como interna y sus respectivas razones de reflujo mínimas.

$$\left.\begin{array}{l}\text{R.D.R. externa: } \dfrac{L_{n+1}}{D} = \dfrac{L_D}{D} = \dfrac{z_D - y_n}{y_n - x_{n+1}} \\ \text{R.D.R. interna: } \dfrac{L_{n+1}}{V_n} = \dfrac{z_D - y_n}{z_D - x_{n+1}}\end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l}\dfrac{L_D}{D} = \dfrac{L_D/V_{M+N}}{1 - L_D/V_{M+N}} \\ \dfrac{L_D}{V_{M+N}} = \dfrac{L_D/D}{1 + L_D/D}\end{array}\right. \quad [14.87]\ [14.88]$$

$$\left.\frac{L_D}{D}\right|_{\text{mín}} = \frac{x_D - y_a}{y_a - x_a} \quad [14.89]$$

$$\left.\frac{L_D}{V}\right|_{\text{mín}} = \frac{x_D - y_a}{x_D - x_a} \quad [14.90]$$

14.8.1.2. Método analítico de Underwood

Para el caso de mezclas binarias que puedan considerarse con comportamiento ideal y con volatilidad relativa de los componentes constante, Underwood propuso su método de evaluación de la razón de reflujo mínima, para ello estableció las ecuaciones de caudales netos de los dos componentes en el sector de enriquecimiento:

$$V_n \cdot y_{1,n} - L_{n+1} \cdot x_{1,n+1} = D \cdot x_{1,D} \quad [14.91]$$

$$V_n \cdot y_{2,n} - L_{n+1} \cdot x_{2,n+1} = D \cdot x_{2,D} \quad [14.92]$$

Aplicadas las Ecuaciones [14.91] y [14.92] a la zona de conjunción y transformando se llegaría a la expresión siguiente:

$$\left.\begin{aligned} \therefore \quad \frac{V_n}{D}\cdot y_{1,n} &= \left(\frac{L_{n+1}}{D}\right)_{\text{mín}} x_{1,n} + x_{1,D} \\ \therefore \quad \frac{V_n}{D}\cdot y_{2,n} &= \left(\frac{L_{n+1}}{D}\right)_{\text{mín}} x_{2,n} + x_{2,D} \end{aligned}\right\} \quad \frac{y_{1,n}}{y_{2,n}} = \frac{\left(\frac{L_n}{D}\right)_{\text{mín}} x_{1,n} - x_{1,D}}{\left(\frac{L_n}{D}\right)_{\text{mín}} x_{2,n} - x_{2,D}} \qquad [14.93]$$

y teniendo en cuenta la expresión de la volatilidad relativa α_{12}, se tiene:

$$\alpha_{12} = \frac{\frac{y_{1,n}}{y_{2,n}}}{\frac{x_{1,n}}{x_{2,n}}} \quad \therefore \quad \alpha_{12}\frac{x_{1,n}}{x_{2,n}} = \frac{y_{1,n}}{y_{2,n}} = \frac{\left(\frac{L_n}{D}\right)_{\text{mín}} x_{1,n} - x_{1,D}}{\left(\frac{L_n}{D}\right)_{\text{mín}} x_{2,n} - x_{2,D}} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \left(\frac{L_n}{D}\right)_{\text{mín}} = \frac{1}{\alpha_{12}-1}\left[\frac{x_{1,D}}{x_{1,n}} - \alpha_{12}\frac{x_{2,D}}{x_{2,n}}\right] \qquad [14.94]$$

y puesto que se cumple que $\alpha_{12} = \alpha = \text{cte}$, se podrá escribir:

$$\left(\frac{L}{D}\right)_{\text{mín}} = \frac{1}{\alpha-1}\left[\frac{x_D}{x_a} - \alpha\frac{1-x_D}{1-x_a}\right] \qquad [14.95]$$

Expresión final que nos permite calcular $L/D|_{\text{mín}}$ en función de α, x_D y x_a.

14.8.1.3. Método de Ponchon y Savarit

Recordando las expresiones para las razones de reflujo externa e interna, tenemos:

— Razón de reflujo externa:

$$\frac{L_D}{D} = \frac{M_D - H_{M+N}}{H_{M+N} - h_D} \qquad [14.76]$$

— Razón de reflujo interna:

$$\frac{L_D}{V_{M+N}} = \frac{M_D - H_{M+N}}{M_D - h_D} \qquad [14.77]$$

Se tiene que, a partir del hecho de que para que no se pueda seguir el procedimiento para la determinación del número de pisos por el método de Ponchon y Savarit, debe producirse una coincidencia entre una línea de operación con una línea de equilibrio (que correspondería a una etapa o piso teórico), tanto en el sector de enriquecimiento como en el correspondiente de agotamiento.

En la Figura 14.19 se esquematiza de forma gráfica el *modus operandi* a seguir para conseguir determinar el valor de $M_{D_{\text{mín}}}$. Tal como aparece en la figura, se prolongan los segmentos representativos de las condiciones de equilibrio hasta cortar a la recta $x = x_D$, para todos los que quedan a la derecha de la alimentación, es decir $x = x_A$ (sector de enriquecimiento).

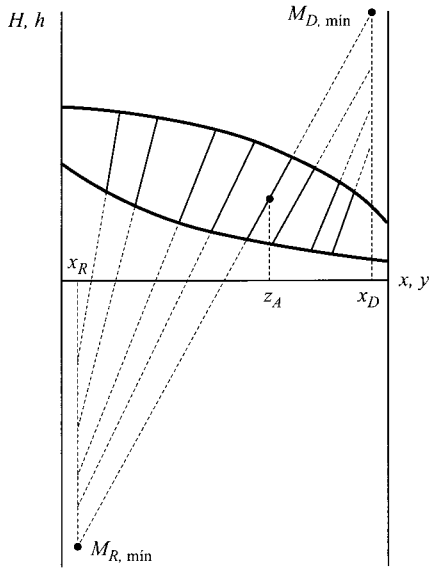


Figura 14.19. Representación gráfica en diagrama entalpía-composición conducente a la determinación de la entalpía específica mínima del polo de enriquecimiento, $M_{D_{mín}}$, así como también de la razón de reflujo mínima.

De forma análoga se opera en el sector de agotamiento, es decir a la izquierda de $x = x_A$, prolongando los segmentos representativos de las condiciones de equilibrio hasta cortar a la recta $x = x_R$ obteniéndose un $M_{R_{mín}}$. Uniendo $M_{R_{mín}}$ con el punto representativo de la alimentación, es decir ($\mathcal{H}_A$, z_A), y prolongando hasta cortar con $x = x_D$, si la intersección tiene menor ordenada que el $M_{D_{mín}}$ encontrado, se tiene el valor de entalpía específica como la correspondiente a $M_{D_{mín}}$. En el caso en que el corte de la recta que pasa por $M_{R_{mín}}$ y ($\mathcal{H}_A$, z_A) tuviera una cota superior a la anterior, este último valor más alto de la entalpía específica se tomaría como valor de $M_{D_{mín}}$.

En efecto, debe cumplirse siempre que las pendientes de las líneas de operación deben ser mayores que las correspondientes a las de las líneas de equilibrio y para ello el valor de la entalpía específica correspondiente al polo de enriquecimiento real debe ser siempre superior al de la correspondiente a $M_{D_{mín}}$.

14.8.2. Razón de reflujo infinita

14.8.2.1. Método gráfico de McCabe-Thiele

Recordando la ecuación de la recta operativa de enriquecimiento:

$$y_n = \frac{L_{n+1}}{L_{n+1} + D} x_{n+1} + \frac{D}{L_{n+1} + D} z_D \qquad [14.27]$$

y la correspondiente ecuación de la recta operativa de agotamiento:

$$y_m = \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R} x_{m+1} + \frac{R}{L_{m+1} - R} x_R \qquad [14.31]$$

En el caso que operemos con una columna a reflujo total de manera que se verifique:

$$\begin{cases} D = 0 \\ R = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \dfrac{L_D}{D} = \infty \\ \dfrac{L_D}{V} = 1 \end{cases}$$

Es decir, las pendientes de las rectas operativas se igualan a la unidad y se hacen coincidentes con la diagonal en el diagrama de composiciones y frente a x. En la construcción para la determinación del número de pisos teóricos, habrá que trazar los escalones entre línea de equilibrio y diagonal, incluidos entre x_D y x_R. Es evidente que el número de etapas teóricas será el mínimo. La representación gráfica correspondiente se da en la Figura 14.20

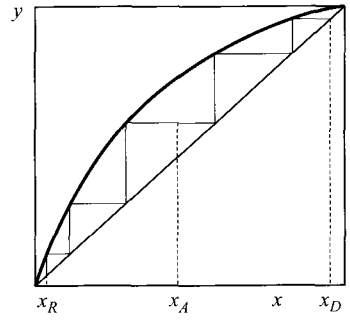


Figura 14.20. Representación gráfica en diagrama de composiciones y frente a x, conducente a la determinación del número mínimo de pisos o etapas teóricas para razón de reflujo $L_D/D = \infty$.

14.8.2.2. Método analítico de Fenske

Aplicable siempre que se verifique que la mezcla binaria tiene un comportamiento de mezcla ideal y consideremos una volatilidad media para toda la columna.

Recordando las ecuaciones de caudales netos totales y de componentes en el sector de enriquecimiento, con la restricción de que no se obtiene destilado:

$$\left.\begin{array}{rl} \bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = D & [14.16] \\ \bar{V}_a\bar{y}_a - L_{a+1}x_{a+1} = \cdots = V_n y_n - L_{n+1}x_{n+1} = \cdots = Dz_D & [14.64] \\ D = 0 & \end{array}\right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left.\begin{array}{l} V_n = L_{n+1} \\ V_n y_n = L_{n+1}x_{n+1} \end{array}\right\} y_n = x_{n+1} \qquad [14.96]$$

Operando análogamente en el sector de agotamiento con la restricción de que no se obtiene residuo:

$$\left.\begin{array}{rl} \bar{L}_{a+1} - V_a = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = R & [14.16] \\ \bar{L}_{a+1}\bar{x}_{a+1} - V_a y_a = \cdots = L_{m+1}x_{m+1} - V_m y_m = \cdots = Rx_R & [14.68] \\ R = 0 & \end{array}\right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left.\begin{array}{l} L_{m+1} = V_m \\ L_{m+1}x_{m+1} = V_m y_m \end{array}\right\} y_m = x_{m+1} \qquad [14.97]$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones de las volatilidades relativas en cada uno de los pisos y reorganizando tendremos:

— Caldera:

$$\alpha_R = \frac{(y_1)_R/(y_2)_R}{(x_1)_R/(x_2)_R} = \frac{(x_1)_1/(x_2)_1}{(x_1)_R/(x_2)_R} \quad \therefore \quad \frac{(x_1)_1}{(x_2)_1} = \frac{(y_1)_R}{(y_2)_R} = \alpha_R \frac{(x_1)_R}{(x_2)_R} \qquad [14.98]$$

— Piso inferior:

$$\frac{(x_1)_2}{(x_2)_2} = \frac{(y_1)_1}{(y_2)_1} = \alpha_1 \frac{(x_1)_1}{(x_2)_1} \qquad [14.99]$$

De [14.98] y [14.99] se tiene por consiguiente:

$$\frac{(x_1)_2}{(x_2)_2} = \alpha_1 \frac{(x_1)_1}{(x_2)_1} = \alpha_1 \cdot \alpha_R \frac{(x_1)_R}{(x_2)_R} \quad \therefore \quad \frac{(x_1)_2}{(x_2)_2} = \alpha_1 \cdot \alpha_R \frac{(x_1)_R}{(x_2)_R} \qquad [14.100]$$

Repitiendo para los sucesivos pisos se llegaría de forma análoga a la expresión siguiente:

$$\frac{(x_1)_D}{(x_2)_D} = \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdots \alpha_M \cdots \alpha_{M+N} \cdot \alpha_R \frac{(x_1)_R}{(x_2)_R} \qquad [14.101]$$

Tomando un valor medio de volatilidad relativa, α_m, quedaría:

$$\frac{(x_1)_D}{(x_2)_D} = \alpha_m^{M+N+1} \frac{(x_1)_R}{(x_2)_R} \qquad [14.102]$$

$$\therefore \quad \frac{(x_1)_D}{(x_2)_D} \cdot \frac{(x_2)_R}{(x_1)_R} = \alpha_m^{M+N+1} \quad \therefore \quad \log\left[\frac{(x_1)_D}{(x_2)_D} \cdot \frac{(x_2)_R}{(x_1)_R}\right] = (M + N + 1)\log \alpha_m \quad \therefore$$

$$\therefore \quad (M + N)_{\text{mín}} = \frac{\log\left[\dfrac{(x_1)_D}{(x_2)_D} \dfrac{(x_2)_R}{(x_1)_R}\right]}{\log \alpha_m} - 1 \qquad [14.103]$$

Expresión que nos permite el cálculo del número de pisos mínimo en función de las composiciones del destilado, residuo y la volatilidad relativa media para toda la columna.

14.8.2.3. Método de Ponchon y Savarit

Recordamos las expresiones para las razones de reflujo externas tanto en el sector de enriquecimiento como de agotamiento, con las correspondientes restricciones de anular las corrientes de destilado y residuo tenemos:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{L_{n+1}}{D} = \dfrac{M_D - H_n}{H_n - h_{n+1}} \quad [14.75] \\ D = 0 \end{array}\right\} \Rightarrow \quad M_D = +\infty$$

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{L_{m+1}}{R} = \dfrac{H_m - M_R}{H_m - h_{m+1}} \quad [14.77] \\ R = 0 \end{array}\right\} \Rightarrow \quad M_R = -\infty$$

Es decir, la condición de reflujo total nos llevaría a valores para las entalpías específicas correspondientes a los polos de enriquecimiento y agotamiento, infinitos.

En una representación gráfica de entalpías específicas-composiciones, la representación de los polos en el infinito nos llevará a la doble condición de que las rectas de operación serían paralelas, de forma que el trazado del número de pisos teóricos se realizaría como se puede observar en la Figura 14.21.

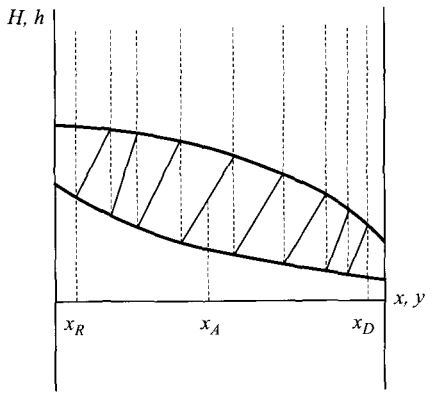


Figura 14.21. Representación gráfica en diagrama de entalpías específicas-composiciones, conducente a la determinación del número mínimo de pisos.

14.8.3. Razón de reflujo óptima

Se ha visto, cómo la razón de reflujo para la operación en una columna de rectificación tiene que estar incluida entre los extremos correspondientes a:

— Razón de reflujo mínima: Número de pisos infinito.
— Razón de reflujo infinita: Número de pisos mínimo.

La razón de reflujo real a la que operar se deberá fundamentar en un análisis de costes totales: suma de costes fijos y de operación para cada razón de reflujo.

En la Figura 14.21 se representan:

a) Número de pisos frente a razón de reflujo.
b) Coste anual frente a razón de reflujo:

— La curva correspondiente a los costes fijos en un principio decrece pasando por un mínimo y volviendo a crecer a medida que se aumente la razón de reflujo.
— La curva de costes unitarios de operación es evidentemente creciente cuando la razón de reflujo crece.
— La curva de costes totales, suma de las dos anteriores, pasa por un valor mínimo, poco acusado, para una razón de reflujo $(L/D)_{\text{óptima}}$, que será la óptima. El hecho de

que el mínimo tenga esa característica, va a permitir operar en un intervalo en torno al $(L/D)_{\text{óptima}}$ sin que apenas se cause variación en el coste anual total.

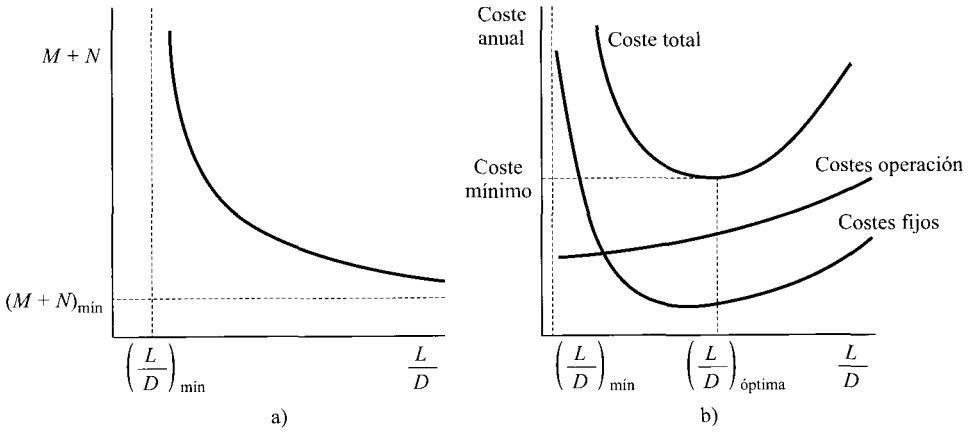


Figura 14.22. Representación gráfica: a) Número total de pisos frente a razón de reflujo; b) Coste anual fijo, de operación y total frente a la razón de reflujo *L/D*; para la determinación de la razón de reflujo $(L/D)_{\text{óptima}}$ para la operación real de una columna de rectificación.

14.9. Método numérico de Lewis

Es un método de cálculo numérico que se fundamenta en la constancia de los caudales molares de las corrientes tanto líquida descendente como vapor ascendente por los sectores tanto de enriquecimiento como de agotamiento en una columna convencional, por lo cual sería aplicable, evidentemente, al caso de mezclas binarias con comportamiento cercano al ideal.

Considérese una columna de rectificación adiabática de una mezcla binaria con presión en cabeza controlante. En el desarrollo del método numérico de Lewis, se tiene:

— Variables de diseño fijas:

$$A;\ z_A;\ T_A;\ p_A;\ p_n \rightarrow p_m$$

— Variables de diseño libres:

$$z_D;\ x_R;\ L_D/D;\ a_{\text{óptimo}}$$

— Constantes de equilibrio:

$$K = K(T) \text{ para cada } p$$

Supóngase para la mezcla binaria un comportamiento cercano a la idealidad, por lo que se cumplirá, como se vio en el caso del desarrollo del método gráfico de McCabe-Thiele, la constancia de los caudales molares de líquido descendente y vapor ascendente en cada uno de los sectores de la columna.

Se siguen ordenadamente los siguientes pasos de cálculo:

1. Balance de materia total y de componente volátil en columna convencional:

$$\left.\begin{aligned} A &= D + R \quad [14.35] \\ Az_A &= Dz_D + Rx_R \quad [14.36] \end{aligned}\right\} \Rightarrow D \text{ y } R$$

2. A partir del dato inicial, L_D/D, y del valor calculado de D:

$$\frac{L_D}{D} \cdot D = L_D$$

Se calcula L_D, que representará el caudal molar de la corriente líquida que se mantiene constante en el sector de enriquecimiento:

$$L_D = \cdots = L_n = \cdots$$

Balance de materia total en el condensador:

$$D + L_D = V_{M+N} \qquad [14.104]$$

Se calcula V_{M+N}, que a su vez representará también el caudal de la corriente vapor que se mantiene constante en el sector de enriquecimiento:

$$V_{M+N} = \cdots = V_n = \cdots$$

3. A partir de la composición del destilado, se calcula su temperatura de burbuja o rocío, según que el condensador sea total o parcial, y en este último caso, las fracciones molares de líquido del mismo, mediante las correspondientes constantes de equilibrio K_{1D}, K_{2D}.

— Condensador parcial:

$$D_{\text{vapor}} \rightarrow y_{M+N} \neq y_D \neq x_D: \qquad y_D = K_D x_D$$

$$\Rightarrow \quad x_D \rightarrow \begin{cases} x_{1,D} \\ x_{2,D} \end{cases}$$

— Condensador total:

$$D_{\text{líquido}} \rightarrow y_{M+N} = x_D = x_{L_D}$$

Como la temperatura de rocío no se calcula con absoluta precisión, la suma de las fracciones molares $x'_{1,D}$, $x'_{2,D}$ no puede ser la unidad, debiéndose corregir para que lo sea. Se tendrá así:

$$x_{1,D} = \frac{x'_{1,D}}{x'_{1,D} + x'_{2,D}} \quad ; \quad x_{2,D} = \frac{x'_{2,D}}{x'_{1,D} + x'_{2,D}} = 1 - x_{1,D}$$

Análogamente a partir del residuo se calcula su temperatura de burbuja y las fracciones molares mediante $K_{1,R}$, $K_{2,R}$.

— Caldera:

$$T_R \rightarrow K_{1,R},\ K_{2,R}$$

$$y_R = K_R x_R \rightarrow \begin{cases} y'_{1,R} \\ y'_{2,R} \end{cases}$$

— Fracciones molares que pueden no sumar la unidad por lo que:

$$y_{1,R} = \frac{y'_{1,R}}{y'_{1,R} + y'_{2,R}} \quad , \quad y_{2,R} = \frac{y'_{2,R}}{y'_{1,R} + y'_{2,R}} = 1 - y_{1,R}$$

4. Balance de componente más volátil aplicada al piso $M + N$:

$$V_{M+N} \cdot y_{M+N} = L_D x_D + D z_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_{M+N} = \frac{L_D}{V_{M+N}} x_D + \frac{D}{V_{M+N}} z_D = \frac{L_D}{L_D + D} x_D + \frac{D}{L_D + D} z_D \qquad [14.105]$$

Como conocemos L_D, D, x_D, z_D, se calcula y_{M+N}.

5. Se calcula la temperatura de rocío del vapor de composición y_{M+N}:

$$T_{M+N} \Rightarrow \begin{cases} K_{1,M+N} \\ K_{2,M+N} \end{cases}$$

y mediante $K_{1,M+N}$ y $K_{2,M+N}$, a T_{M+N}:

$$\left.\begin{aligned} y_{1,M+N} &= K_{1,M+N} x_{1,M+N} \\ y_{2,M+N} &= K_{2,M+N} x_{2,M+N} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \begin{cases} x'_{1,M+N} \\ x'_{2,M+N} \end{cases}$$

Fracciones molares que pueden no sumar la unidad, por lo que:

$$x_{1,M+N} = \frac{x'_{1,M+N}}{x'_{1,M+N} + x'_{2,M+N}} \quad , \quad x_{2,M+N} = 1 - x_{1,M+N}$$

6. Se establece el valor de q correspondiente a la condición térmica del alimento.
Si se prevé la posibilidad de destilación súbita:

— Se estima la presión del piso de alimentación, p_a.
— Se calculan:

$$(T_A)_{\text{burbuja}} \ , \ (T_A)_{\text{rocío}} \quad ; \quad T_S \ , \ y_S \ , \ x_S \ , \ \frac{x_S}{(1 - x_S)}$$

donde:

T_S = Temperatura a la cual se verifica la destilación súbita.

y_S = Composición en fracción molar de la corriente vapor en la destilación súbita a la temperatura T_S.

x_S = Ídem de la corriente líquida en la destilación súbita a la temperatura T_S.

Se esquematiza en la tabla:

T_S	q_S	y_S	x_S	$\left[\frac{x_S}{(1 - x_S)}\right] q_A$
$(T_A)_B$	1	0	x_A	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$(T_A)_R$	0	1	0	⋮

Se repiten los pasos de cálculo 4 y 5 hasta llegar a dos pisos consecutivos cuyos líquidos tengan composiciones tales que las relaciones de las fracciones molares de sus componentes $x/(1-x)$ cumplan las condiciones:

Si $q = 1$:

$$\left(\frac{x}{1-x}\right)_{a+1} \geqslant \left(\frac{x}{1-x}\right)_A \geqslant \left(\frac{x}{1-x}\right)_a$$

Si $0 < q < 1$:

$$\left(\frac{x}{1-x}\right)_{a+1} \geqslant \left(\frac{x}{1-x}\right)_{qA} \geqslant \left(\frac{x}{1-x}\right)_a$$

Si $q = 0$:

$$\left(\frac{x}{1-x}\right)_{a+2} \geqslant \left(\frac{x}{1-x}\right)_{\text{líquido en equilibrio en } A} \geqslant \left(\frac{x}{1-x}\right)_{a+1}$$

En el segundo caso se considera (interpolando si es necesario) el valor $\lfloor x/(1-x)\rfloor_{q\cdot A}$, de la tabla que corresponda a una temperatura T_S, aproximadamente coincidente con la del piso de alimentación, T_a.

Se dispondrá así de:

$$T_{a+1} \ , \ x_{a+1}$$

7. A partir de q, del alimento:

$$q \rightarrow \begin{cases} \bar{L}_{a+1} = L_{a+1} + q \cdot A & [14.22] \\ \bar{V}_a = V_a + (1-q)A & [14.23] \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \bar{L}_{a+1} \\ V_a \end{cases}$$

Calculándose el caudal de líquido $\bar{L}_{a+1}$ y el de vapor V_a, por lo que se tiene así:

$$\bar{L}_{a+1} = \ldots = L_m = \ldots$$

$$V_a = \ldots = V_m = \ldots$$

Caudales molares de líquido y vapor de sector de agotamiento.

8. Balance de componente volátil desde el piso de alimentación, incluyendo al condensador:

$$[V_a y_a + (1-q)A y_a] - L_{a+1} x_{a+1} = D z_D \quad \Rightarrow \quad y_a \qquad [14.106]$$

calculándose la fracción molar de la fase vapor en el piso de alimentación.

9. Se calcula la temperatura de rocío del vapor de composición y_a, y con $K_{1,a}$ y $K_{2,a}$, a tal temperatura se deduce la composición del líquido en equilibrio:

$$y_a \rightarrow T_a \rightarrow K_{1,a},\ K_{2,a}$$

$$T_a \rightarrow \begin{cases} y_{1,a} = K_{1,a} \cdot x_{1,a} \\ y_{2,a} = K_{2,a} \cdot x_{2,a} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x'_{1,a} \\ x'_{2,a} \end{cases}$$

Corrigiéndose si fuera necesario:

$$x_{1,a} = \frac{x'_{1,a}}{x'_{1,a} + x'_{2,a}}, \quad x_{2,a} = 1 - x_{1,a}$$

10. Balance de componente volátil (piso $(a-1) \equiv (M-1)$, incluyendo a la caldera:

$$L_a x_a = V_{a-1} \cdot y_{a-1} + R x_R \quad \therefore \quad L_M x_M = V_{M-1} \cdot y_{M-1} + R x_R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_{M-1} = \frac{L_M}{V_{M-1}} x_M - \frac{R}{V_{M-1}} x_R \quad \therefore \quad y_{M-1} = \frac{L_M}{L_M - R} x_M - \frac{R}{L_M - R} x_R \qquad [14.107]$$

Se calcula y_{M-1}.

11. Se calcula la temperatura de rocío del vapor de composición y_{M-1}:

$$y_{M-1} \rightarrow T_{M-1} \rightarrow \begin{cases} K_{1,M-1} \\ K_{2,M-1} \end{cases}$$

Con las constantes de equilibrio $K_{1,M+1}$ y $K_{2,M-1}$ a la temperatura T_{M-1}:

$$T_{M-1} \rightarrow \begin{cases} y_{1,M-1} = K_{1,M-1} \cdot x_{1,M-1} \\ y_{2,M-1} = K_{2,M-1} \cdot x_{2,M-1} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x'_{1,M-1} \\ x'_{2,M-1} \end{cases}$$

Corrigiéndose si fuera necesario:

$$x_{1,M-1} = \frac{x'_{1,M-1}}{x'_{1,M-1} + x'_{2,M-1}}, \quad x_{2,M-1} = 1 - x_{1,M-1}$$

12. Se repiten los pasos 10 y 11 ascendiendo piso a piso hasta llegar a dos que cumplan:

$$x_1 > x_R \geqslant x_0$$

estimándose, de no resultar $x_R = x_0$, la fracción de piso teórico final que corresponda.

14.10. Método numérico de Sorel

Es un método numérico riguroso que se fundamenta en la no constancia de los caudales molares de las corrientes tanto líquida descendente como vapor ascendente por los sectores tanto de enriquecimiento como de agotamiento en una columna convencional, siendo por consiguiente aplicable a cualquier mezcla binaria. Considérese una columna de rectificación adiabática de una mezcla binaria con presión en cabeza controlante. En el desarrollo del método numérico de Sorel, se tiene:

— Variables de diseño fijas:

$$A \ ; \ z_A \ ; \ T_A \ ; \ p_A \ ; \ p_n \rightarrow p_m$$

— Variables de diseño libres:

$$z_D \ ; \ x_R \ ; \ L_D/D \ ; \ a_{\text{óptimo}}$$

— Razón de equilibrio:

$$K = K(T) \text{ para cada } p$$

— Datos entálpicos:

$$\left.\begin{aligned} h &= h(T) \\ H &= H(T) \end{aligned}\right\} \rightarrow \text{para cada } p$$

Se siguen ordenadamente los siguientes pasos de cálculo:

1. No sufre variación respecto al anterior método de Lewis, obteniéndose D y R:

$$\left.\begin{aligned} A &= D + R \quad [14.35] \\ Az_A &= Dz_D + Rx_R \quad [14.36] \end{aligned}\right\} \Rightarrow \quad D \text{ y } R$$

2. No sufre tampoco variación:

Pero los caudales L_D y V_{M+N} que se calculan sólo representan los de sus respectivas corrientes.

$$\frac{L_D}{D} \cdot D = L_D$$

$$D + L_D = V_{M+N} \qquad [14.104]$$

3. A partir de la composición del destilado, se calcula su temperatura de burbuja o rocío, según que el condensador sea total o parcial.

En este último caso se determinan las fracciones molares de líquido del mismo, mediante las correspondientes constantes de equilibrio: $K_{1,D}$, $K_{2,D}$.

— Condensador total:

$$D_{\text{líquido}} \rightarrow y_{M+N} = x_D = x_{L_D}$$

— Condensador parcial:

$$D_{\text{vapor}} \rightarrow y_{M+N} \neq y_D \neq x_D$$

$$\left.\begin{aligned} y_{1,D} &= K_{1,D} \cdot x_{1,D} \\ y_{2,D} &= K_{2,D} \cdot x_{2,D} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \left\{\begin{aligned} x'_{1,D} \\ x'_{2,D} \end{aligned}\right.$$

Corrigiéndose si es necesario:

$$T_D \quad ; \quad x_{1,D} = \frac{x'_{1,D}}{x'_{1,D} + x'_{2,D}} \quad ; \quad x_{2,D} = 1 - x_{1,D}$$

Análogamente a partir de la composición del residuo se calcula su temperatura de burbuja y las fracciones molares del vapor de la misma:

$$T_R \quad ; \quad y_R = k_R x_R$$

Corrigiéndose, si fuera necesario:

$$y_{1,R} = \frac{y'_{1,R}}{y'_{1,R} + y'_{2,R}} \quad , \quad y_{2,R} = 1 - y_{1,R}$$

Además de las variables dependientes indicadas:

$$T_D \ , \ x_{1,D} \ , \ x_{2,D} \ , \quad T_R \ , \ y_{1,R} \ , \ y_{2,R}$$

Se calculan también:

$$H_D \ ; \ h_D \ ; \ h_R \ ; \ H_R$$

Si condensador parcial:

$$h_D \neq H_D$$

Si condensador total:

$$h_D = H_D$$

Caldera parcial:

$$h_R \neq H_R$$

4. No sufre variación Ecuación de balance de componente volátil aplicada al piso $M + N$:

$$V_{M+N} \cdot y_{M+N} = L_D x_D + D z_D \quad \therefore \quad (L_D + D) \cdot y_{M+N} = L_D x_D + D z_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_{M+N} = \frac{L_D}{L_D + D} x_D + \frac{D}{L_D + D} z_D \qquad [14.105]$$

Se calcula y_{M+N}.

5. Se calcula la temperatura de rocío del vapor de composición y_{M+N}, y mediante $K_{1,M+N}$, $K_{2,M+N}$ a tal temperatura se calculan las fracciones molares del líquido en el piso $M + N$:

$$T_{M+N} \rightarrow \begin{Bmatrix} y_{1,M+N} = K_{1,M+N} \cdot x_{1,M+N} \\ y_{2,M+N} = K_{2,M+N} \cdot x_{2,M+N} \end{Bmatrix} \quad \Rightarrow \quad \begin{Bmatrix} x'_{1,M+N} \\ x'_{2,M+N} \end{Bmatrix}$$

Corrigiéndose, si fuera necesario:

$$x_{1,M+N} = \frac{x'_{1,M+N}}{x'_{1,M+N} + x'_{2,M+N}} \quad , \quad x_{2,M+N} = 1 - x_{1,M+N}$$

Además de las variables dependientes indicadas:

$$T_{M+N} \quad , \quad x_{1,M+N} \quad , \quad x_{2,M+N}$$

se calculan también:

$$h_{M+N} \quad ; \quad H_{M+N}$$

que se utilizan en las siguientes subetapas de cálculo adicionales: 5a; 5b; 5c y 5d.

5a. Ecuación de caudal neto entálpico:

$$\bar{V}_a \bar{H}_a - L_{a+1} h_{a+1} = \cdots = V_n H_n - L_{n+1} h_{n+1} = \cdots =$$

$$= (D + L_D) H_{M+N} - L_D h_D = D\mathcal{H}_D + q_D = DM_D \qquad [14.5]$$

Se calcula:

$$q_D \quad \text{y} \quad M_D$$

5b. Análogamente (balance entálpico en columna):

$$A\mathcal{H}_A = (D\mathcal{H}_D + q_D) + (Rh_R - q_R) = DM_D + RM_R \qquad [14.108]$$

Se calcula:

$$q_R \quad \text{y} \quad M_R$$

5c. Ecuación de balance de materia aplicada al piso $M + N - 1$:
Balance de materia global:

$$V_{M+N-1} = L_{M+N} + D \qquad [14.109]$$

Ídem de componente volátil:

$$V_{M+N-1} \cdot y_{M+N-1} = L_{M+N} \cdot x_{M+N} + Dz_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_{M+N-1} = \frac{L_{M+N}}{V_{M+N-1}} x_{M+N} + \frac{D}{V_{M+N-1}} z_D \qquad [14.110]$$

5d. Ídem entálpico:

$$V_{M+N-1} \cdot H_{M+N-1} - L_{M+N} \cdot h_{M+N} = D \cdot M_D \qquad [14.111]$$

Disponiéndose de esta manera de un sistema de 3 ecuaciones y 4 incógnitas:

$$V_{M+N-1} \ , \ L_{M+N} \ , \ H_{M+N-1} \ , \ y_{M+N-1}$$

vinculadas las dos últimas por las relaciones entálpicas, que deberá resolverse por tanteos. Davis y Sorel propusieron el siguiente procedimiento:

1. Se supone:

$$(L_{M+N})_1 = L_D$$

denotando con el subíndice 1, el primer valor que se supone para el caudal L_{M+N}.

2. Mediante la Ecuación [14.109] de balance total:

$$V_{M+N-1} = L_{M+N} + D \qquad [14.109]$$

Se calcula: V_{M+N-1}.

3. Mediante la Ecuación [14.110] de balance de componente volátil:

$$y_{M+N-1} = \frac{L_{M+N}}{V_{M+N-1}} x_{M+N} + \frac{D}{V_{M+N-1}} z_D \qquad [14.110]$$

Se calcula: y_{M+N-1}.

Y a partir de esta composición del vapor se calcula la temperatura de rocío: T_{M+N-1}.

4. Conocidos los valores y_{M+N-1} y T_{M+N-1}, mediante los datos entálpicos se evalúa: H_{M+N-1}.
5. A partir de la Ecuación [14.112] de balance entálpico:

$$V_{M+N-1} \cdot H_{M+N-1} - L_{M+N} \cdot h_{M+N} = D \cdot M_D \qquad [14.111]$$

Se calcula: L_{M+N}.

6. Si el valor del caudal L_{M+N} obtenido, coincide con el supuesto, $(L_{M+N})_1$, se prosigue el cálculo descendente al piso inferior.

De no ser así, se repiten los subpasos 1 a 5 con un segundo valor $(L_{M+N})_2$ que se evalúa de la forma siguiente:

$$(L_{M+N})_2 = m(L_{M+N})_1 + (1 - m)L_{M+N} \qquad [14.112]$$

tomando incialmente $m = 0{,}5$.

Si se observa tendencia a la divergencia se variará el valor de m hasta que se observe tendencia a la convergencia.

7. Finalizados los tanteos se dispondrá de:

$$L_{M+N} \ , \ V_{M+N-1} \ , \ y_{M+N-1} \ , \ H_{M+N-1}$$

Para y_{M+N-1} encontrado, se calcula:

$$T_{M+N-1} \ , \ x_{A,M+N-1} \ , \ x_{B,M+N-1}$$

Corrigiéndose, si fuera necesario:

$$x_{A,M+N-1} = \frac{x'_{A,M+N-1}}{x'_{A,M+N-1} + x'_{B,M+N-1}} \quad ; \quad x_{B,M+N-1} = 1 - x_{A,M+N-1}$$

6. Se repiten los pasos 5c y 5d, calculándose el valor de q.

Si el alimento puede experimentar destilación súbita al entrar en la columna:

— Se estima la presión del piso de alimentación, p_a.
— Para p_a, se calculan:

$$(T_A)_{\text{burbuja}} \ , \ (T_A)_{\text{rocío}} \quad ; \quad T_S \ , \ y_S \ , \ x_S \ , \ \frac{x_S}{(1 - x_S)}$$

en la tabla se dan distintos valores:

T_S	q_S	y_S	x_S	$\left[\frac{x_S}{(1-x_S)}\right] q_A$
$(T_A)_B$	1	0	x_A	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$(T_A)_R$	0	1	0	⋮

Se repiten los pasos 5c y 5d hasta llegar a dos pisos consecutivos cuyos líquidos tengan composiciones tales que las relaciones de las fracciones molares de sus componentes $x/(1-x)$ cumplan las condiciones:

Si $q = 1$:

$$\left(\frac{x}{1-x}\right)_{a+1} \geqslant \left(\frac{x}{1-x}\right)_{A} \geqslant \left(\frac{x}{1-x}\right)_{a}$$

Si $0 < q < 1$:

$$\left(\frac{x}{1-x}\right)_{a+1} \geqslant \left(\frac{x}{1-x}\right)_{qA} \geqslant \left(\frac{x}{1-x}\right)_{a}$$

Si $q = 0$:

$$\left(\frac{x}{1-x}\right)_{a+2} \geqslant \left(\frac{x}{1-x}\right)_{\text{líquido en equilibrio en } A} \geqslant \left(\frac{x}{1-x}\right)_{a+1}$$

Se dispondrá de las variables:

$$T_{a+1} \ , \ x_{a+1}$$

Más las siguientes:

$$L_{a+1} \ , \ h_{a+1} \ , \ \bar{V}_a$$

7. Con el valor de q y teniendo en cuenta la Ecuación [14.23]:

$$\bar{V}_a = V_a + (1-q)A \qquad [14.23]$$

Se calcula V_A.

8. Análogamente, de la Ecuación [14.106]:

$$[V_a y_a + (1-q)A y_a] - L_{a+1} x_{a+1} = D z_D \qquad [14.106]$$

Se evalúa y_a.

9. No sufre variación:

Se calcula la temperatura de rocío del vapor de composición y_a, y con $K_{1,a}$ y $K_{2,a}$, a tal temperatura se deduce la composición del líquido en equilibrio:

$$T_a \ , \ x_{1,a} \ , \ x_{2,a}$$

$$T_a \rightarrow \begin{Bmatrix} y_{1,a} = K_{1,a} \cdot x_{1,a} \\ y_{2,a} = K_{2,a} \cdot x_{2,a} \end{Bmatrix} \Rightarrow \begin{Bmatrix} x'_{1,a} \\ x'_{2,a} \end{Bmatrix}$$

Corrigiéndose si fuera necesario:

$$x_{1,a} = \frac{x'_{1,a}}{x'_{1,a} + x'_{2,a}} \ , \ x_{2,a} = 1 - x_{1,a}$$

Además, mediante los datos entálpicos se evalúan:

$$H_a \quad \text{y} \quad h_a$$

10. Aplicando al piso $(a - 1) \equiv (M - 1)$ las ecuaciones de balance de materia total, de componente volátil y de entalpía:

$$L_M = V_{M-1} + R \qquad [14.113]$$

$$y_{M-1} = \frac{L_M}{V_{M-1}} x_M - \frac{R}{V_{M-1}} x_R \qquad [14.114]$$

$$L_M \cdot h_M = V_{M-1} \cdot H_{M-1} + R \cdot M_R \qquad [14.115]$$

Se obtiene un sistema de 3 ecuaciones y 4 incógnitas:

$$L_M \ , \ V_{M-1} \ , \ H_{M-1} \ , \ y_{M-1}$$

Vinculadas las dos últimas por las relaciones entálpicas. Se resolverá por tanteos como se explicó:

1. Se supone un valor $(V_{M-1})_1$.
2. Mediante la Ecuación de balance [14.113]:

$$L_M = V_{M-1} + R \rightarrow L_M$$

3. Ídem [14.114]:

$$y_{M-1} = \frac{L_M}{V_{M-1}} x_M - \frac{R}{V_{M-1}} x_R \rightarrow y_{M-1}$$

   Con y_{M-1} se evalúa T_{M-1}.
4. Conocidos y_{M-1} y T_{M-1}, mediante los datos entálpicos se calcula: H_{M-1}.
5. A partir de la Ecuación [14.115] de balance entálpico:

$$L_M h_M - V_{M-1} H_{M-1} = R \cdot M_R \qquad [14.115]$$

   Se calcula: V_{M-1}.
6. Si el valor del caudal V_{M-1}, coincide con el supuesto, $(V_{M-1})_1$, se prosigue el cálculo descendiendo al piso inferior.

   De no ser así, se repiten los subpasos 1 a 5 con un segundo valor $(V_{M-1})_2$ que se evalúa así:

$$(V_{M-1})_2 = m(V_{M-1})_1 + (1 - m)V_{M-1}$$

   En el que se toma el valor incial $m = 0{,}5$, o el valor más conveniente hasta convergencia.
7. Finalizados los tanteos se dispone de:

$$V_{M-1} \ , \ L_M \ , \ y_{M-1} \ , \ H_{M-1}$$

11. No sufre variación.

Se calcula la temperatura de rocío del vapor de composición y_{M-1}, y con el valor de la razón de equilibrio a tal temperatura, se calcula la composición del líquido en equilibrio:

$$T_{M-1} \rightarrow \left.\begin{matrix} y_{1,M-1} = K_{1,M-1} \cdot x_{1,M-1} \\ y_{2,M-1} = K_{2,M-1} \cdot x_{2,M-1} \end{matrix}\right\} \Rightarrow \left.\begin{matrix} x'_{1,M-1} \\ x'_{2,M-1} \end{matrix}\right.$$

Corrigiéndose si fuera necesario:

$$x_{1,M-1} = \frac{x'_{1,M-1}}{x'_{1,M-1} + x'_{2,M-1}} \; , \; x_{2,M-1} = 1 - x_{1,M-1}$$

Además, mediante los datos entálpicos, se calcula:

$$h_{M-1}$$

12. No sufre variación:

Se repiten los pasos 10 y 11 descendiendo piso a piso hasta llegar a dos que cumplan la condición:

$$x_1 > x_R \geqslant x_0$$

estimándose la fracción de piso teórico final que corresponda, de no resultar $x_R = x_0$.

14.11. Rectificación intermitente o por cargas

Cuando las cantidades de componentes a separar no son grandes, parece lógico que la destilación se lleve a cabo de forma discontinua o por cargas, es decir, se carga en el calderín la mezcla a separar y se pone en funcionamiento la columna. Es claro que a medida que va pasando el tiempo de funcionamiento, irán variando la composición residual del calderín y la correspondiente del destilado que se extrae de la columna.

Consideraremos dos formas de operación:

— Manteniendo constante la composición del destilado, lo que obliga a un continuo incremento de la razón de reflujo.

— Manteniendo constante la razón de reflujo, lo que produce un destilado cuya composición varía continuamente, pudiéndose recoger cuantas fracciones del mismo se desee.

14.11.1. Composición del destilado constante, razón de reflujo L_D/D, variable

Supóngase como premisa de partida que se desprecian las acumulaciones de líquido y vapor en la columna.

Supongamos:

A = Moles totales de alimento cargados inicialmente en la caldera.

D = Moles totales de destilado recogidos desde la iniciación de la operación hasta un momento dado.

R = Moles de líquido que restan en la caldera hasta dicho momento.

Un balance de materia total y de componente volátil nos lleva a las ecuaciones siguientes:

$$A = R + D \qquad [14.116]$$

$$Ax_A = Rx_R + Dx_D \qquad [14.117]$$

$$D = A - R \rightarrow Ax_A = Rx_R + (A - R)x_D \quad \therefore$$

$$\therefore \quad A(x_A - x_D) = R(x_R - x_D) \quad \therefore \quad R = A\,\frac{x_D - x_A}{x_D - x_R} \qquad [14.118]$$

Diferenciando:

$$\frac{dR}{d\theta} = -A\,\frac{x_D - x_A}{(x_D - x_R)^2}\,(-1)\,\frac{dx_R}{d\theta} \quad \therefore \quad \frac{-dR}{d\theta} = -\frac{x_D - x_A}{x_D - x_R} \qquad [14.119]$$

En cada momento se verifica que si designamos por:

L = Caudal de líquido que atraviesa la columna y baja hasta la caldera.

V = Caudal molar de vapor que atraviesa la columna y sube desde la caldera.

Podríamos escribir:

$$-\frac{dR}{d\theta} = V - L = V\left(1 - \frac{L}{V}\right) \qquad [14.120]$$

Igualando las expresiones correspondientes de $-dR/d\theta$, de las Ecuaciones [14.119] y [14.120], se tiene:

$$-\frac{A(x_D - x_A)}{(x_D - x_A)^2}\,\frac{dx_R}{d\theta} = V - L = V\left(1 - \frac{L}{V}\right) \quad \therefore$$

$$d\theta = -\frac{A(x_D - x_A)}{V}\,\frac{dx_R}{\left(1 - \frac{L}{V}\right)(x_D - x_R)^2} \qquad [14.121]$$

Integrando entre los tiempos $\theta = 0$ y $\theta = \theta$, se tiene:

$$\theta = \int_0^{\theta} d\theta = -\frac{A(x_D - x_A)}{V}\int_{x_R}^{x_{R,\theta}} \frac{dx_R}{\left(1 - \frac{L}{V}\right)(x_D - x_R)^2} \qquad [14.122]$$

donde:

$x_{R,\theta}$ = Representa la composición del líquido que resta en la caldera en el momento θ.

La ecuación anterior permite calcular el tiempo necesario para que se produzca un cambio de composición de x_R a $x_{R\theta}$.

El caudal molar de vapor V, deberá mantenerse constante e igual a su valor máximo permisible durante toda la operación.

14.11.2. Razón de reflujo L_D/D, constante, composición del destilado variable

Para un tiempo $d\theta$, un balance de componente volátil nos llevaría a la expresión siguiente:

$$Rx_R = (R - dR)(x_R - dx_R) + x_D\,dR \quad \therefore$$

$$Rx_R = Rx_R - R\,dx_R - x_R\,dR + \cancel{dR \cdot dx_R}^{\,0} + x_D\,dR \quad \therefore$$

$$(x_D - x_R)\,dR = R\,dx_R$$

$$\therefore \quad \frac{dR}{R} = \frac{dx_R}{x_D - x_R} \qquad [14.123]$$

Integrando para el cambio de composición $x_A \rightarrow x_{R,\theta}$ correspondientes al cambio de $A \rightarrow R$, se obtienen las siguientes expresiones:

$$\int_R^A \frac{dR}{R} = \int_{x_{R,\theta}}^{x_A} \frac{dx_R}{x_D - x_R} \quad \therefore \quad \ln \frac{A}{R} = \int_{x_{R,\theta}}^{x_A} \frac{dx_R}{x_D - x_R} \qquad [14.124]$$

La última ecuación nos da la relación entre A y R y la integral, cuyos límites son los valores de las composiciones x_A y $x_{R,\theta}$, una vez transcurrido el tiempo de operación θ.

14.12. Ejemplos

EJEMPLO 14.1.

La volatilidad relativa media de un sistema binario es 2. Una mezcla con 40% en moles de componente volátil se alimenta a una columna de rectificación continua como líquido a su temperatura de ebullición. Se desea separar la mezcla en dos fracciones, cada una de ellas con 90% de un componente como mínimo.

Calcular:

a) La relación de reflujo mínima.

b) El número mínimo de pisos teóricos necesarios.

c) Con una relación de reflujo dos veces la mínima, calcular:

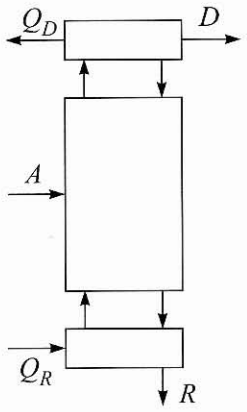
1) Los caudales:

$$D,\ R,\ L_n,\ L_m \text{ y } V_m$$

referidos a 100 mol/kg de alimentación.

2) Encontrar las ecuaciones de ambas líneas de operación.
3) Número de pisos teóricos necesarios y la posición del de alimentación.
4) Si la eficacia global de los pisos es del 70%, calcular el número de pisos reales necesarios.

Solución:



$$A\begin{cases}40\% \text{ componente volátil}\\60\% \text{ componente fijo}\end{cases} \quad D\begin{cases}90\%\\10\%\end{cases} \quad R\begin{cases}10\%\\90\%\end{cases}$$

A, líquido a su temperatura de ebullición

$$\alpha = 2 = \frac{p_1^0}{p_2^0}$$

π: Presión total

$$\pi \cdot y_1 = p_1^0 x_1 \quad \therefore \quad y_1 = \frac{p_1^0 x_1}{\pi} = \frac{p_1^0 x_1}{p_1 + p_2} = \frac{p_1^0 x_1}{p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2} = \frac{p_1^0 x_1}{p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1} = \frac{\left(\frac{p_1^0}{p_2^0}\right)x_1}{1 + \left(\frac{p_1^0}{p_2^0} - 1\right)x_1} \quad \therefore$$

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha - 1)x_1} = \frac{2x}{1 + (2 - 1)x} = \frac{2x}{1 + x}$$

Dando valores a x, obtendremos los correspondientes de y, que se dan a continuación:

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
y	0,18	0,33	0,46	0,57	0,67	0,75	0,82	0,89	0,95	1,00

Pendiente de la recta q:

$$\frac{q}{q - 1} = \frac{1}{1 - 1} = \infty$$

recta vertical que pasa por $(x_A,\ y = x_A)$.

Las razones de reflujo interna y externa mínimas serán respectivamente:

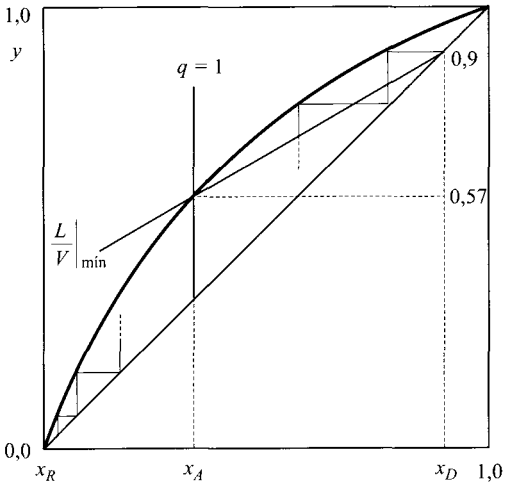
$$\left.\frac{L}{V}\right|_{\text{mín}} = \frac{0{,}90 - 0{,}56}{0{,}90 - 0{,}40} = 0{,}66 \rightarrow \left.\frac{L}{D}\right|_{\text{mín}} = \frac{\left.\frac{L}{V}\right|_{\text{mín}}}{1 - \left.\frac{L}{V}\right|_{\text{mín}}} = \frac{0{,}66}{1 - 0{,}66} = 2$$

Las razones de reflujo externa e interna reales serán respectivamente:

$$\left.\frac{L}{D}\right|_r = 2 \cdot \left.\frac{L}{D}\right|_{\text{mín}} = (2) \cdot (2) = 4 \rightarrow \left.\frac{L}{V}\right|_r = \frac{\left.\frac{L}{D}\right|_r}{1 - \left.\frac{L}{D}\right|_r} = \frac{4}{1 + 4} = \frac{4}{5} = 0{,}80$$

En diagrama y frente a x de la Figura 1 se representan:

— Línea de equilibrio.
— Recta de operación de enriquecimiento de pendiente mínima.
— Diagonal del cuadrado donde se lleva a cabo la representación gráfica y frente a x.



$(M + N)_{min} = 6{,}2$

Figura 1. Representación gráfica en diagrama de composiciones y frente a x, de las líneas de equilibrio, de operación de pendiente mínima y diagonal (coincidente con las dos rectas operativas para el caso de reflujo total y número mínimo de pisos teóricos), así como también de los escalones representativos de los pisos de equilibrio, para razón de reflujo total.

Trazando escalones entre la línea de equilibrio y la diagonal se obtiene el número de pisos mínimo, que resulta ser de 6,2. Puesto que la eficacia global de los pisos de la columna es del 70%, tenemos:

$$\frac{6{,}2}{0{,}7} = 8{,}86 \rightarrow 9$$

Siendo el número de pisos reales mínimo igual a 9.

En la Figura 2 se representan:

— Línea de equilibrio.
— Rectas de operación de enriquecimiento y agotamiento respectivamente.
— Diagonal del cuadrado donde se lleva a cabo la representación gráfica y frente a x.

Trazando escalones entre la línea de equilibrio y las rectas de operación se obtiene el número de pisos teóricos.

Tomando $A = 100$ mol · kg/h:

$$\left.\begin{aligned} 100 &= D + R \\ (0{,}4)(100) &= 0{,}90D + 0{,}10R \end{aligned}\right\} \quad \begin{cases} D = 37{,}5 \text{ mol} \cdot \text{kg/h} \\ R = 62{,}5 \text{ mol} \cdot \text{kg/h} \end{cases}$$

$$\frac{L}{D} = 4 \quad \therefore \quad L = L_D = L_n = 4 \cdot D = (4)(37{,}5) = 150 \text{ mol} \cdot \text{kg/h}$$

$$V_n = L_n + D = (150) + 37{,}5 = 187{,}5 \text{ mol} \cdot \text{kg/h}$$

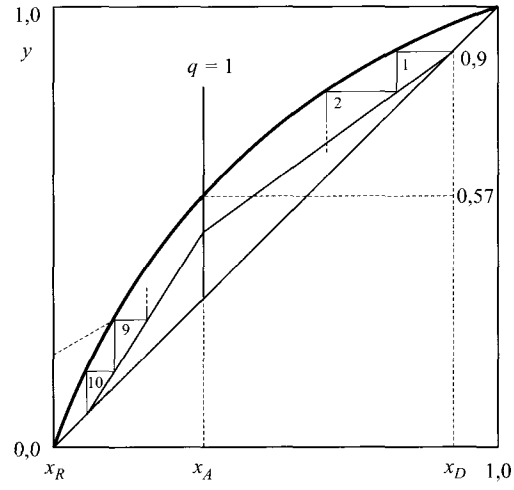


Figura 2. Representación gráfica en diagrama de composiciones *y* frente a *x*, de las líneas de equilibrio, de operación de enriquecimiento y de operación de agotamiento, y *q*, así como también de los escalones representativos de los pisos teóricos correspondientes a la columna. Número de pisos teóricos = 9 + caldera, siendo el 6.° (contando desde el condensador) el de alimento.

Por entrar el alimento como líquido saturado:

$$V_m = V_n = 1{,}87{,}5 \text{ mol} \cdot \text{kg/h}$$

$$L_{m+1} = L_n + A = (150) + (100) = 250 \text{ mol} \cdot \text{kg/h}$$

Recta operativa de enriquecimiento:

$$y_n = \frac{L_{n+1}}{V_n} x_{n+1} + \frac{D}{V_n} x_D = 0{,}8x + \frac{(37{,}5)}{(187{,}5)} \cdot (0{,}9) \quad \therefore \quad y = 0{,}8x + 0{,}18$$

Recta operativa de agotamiento:

$$y_m = \frac{L_{m+1}}{V_m} x_{m+1} - \frac{R}{V_m} x_R = \frac{250}{187{,}5} x + \frac{(62{,}5)(0{,}1)}{(187{,}5)} \quad \therefore \quad y = 1{,}33x + 0{,}033$$

Número de pisos teóricos = 9 + caldera, siendo el 6.° (desde el condensador), el de alimento.

$$\frac{10}{0{,}7} = 14{,}29 \rightarrow 15 \text{ pisos reales}$$

EJEMPLO 14.2.

Ha de desdoblarse en una columna continua de destilación, una mezcla de agua y metanol, con 30% en peso de metanol, en un destilado conteniendo 93% en peso de metanol y en un residuo con 5% en peso del mismo.

El alimento entra en la columna como mezcla equimolecular de líquido y vapor. Para la producción del vapor que asciende por el sector de agotamiento, se inyecta vapor saturado directamente.

Se utilizará una razón de reflujo externa igual a dos veces la razón de reflujo externa mínima.

Calcular por el método de McCabe-Thiele, el número de pisos necesarios y el caudal de vapor de agua necesario.

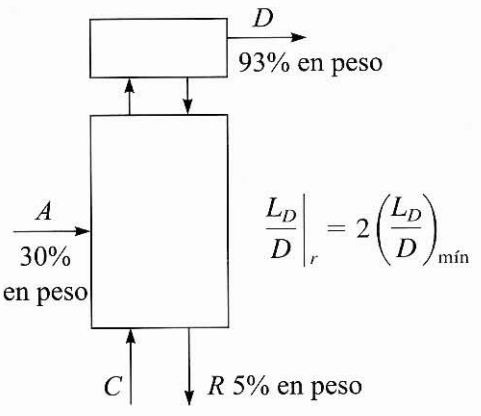
Datos de equilibrio para el sistema metanol-agua:

x [Fracción molar de metanol en fase líquida]	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
y [Fracción molar de metanol en fase vapor]	0	0,23	0,417	0,579	0,669	0,729

x	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
y	0,778	0,825	0,871	0,915	0,959	1,0

Pesos atómicos: $C = 12$; $O = 16$; $H = 1$

Solución:



1 molkg/h de alimento:

$$x_A = \frac{30/32}{30/32 + 70/18} = 0{,}1942$$

$$x_D = \frac{93/32}{93/32 + 7/18} = 0{,}8819$$

$$x_R = \frac{5/32}{5/32 + 95/18} = 0{,}02875$$

Línea q:

$$q = 0{,}5$$

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_A}{q-1} = \frac{0{,}5}{0{,}5-1}x - \frac{0{,}1942}{0{,}5-1} \quad \therefore$$

$$y = -x + 0{,}3884$$

Que se representa gráficamente en la Figura 1 en un diagrama y frente a x. En dicha figura se representa también la línea de equilibrio y la diagonal.

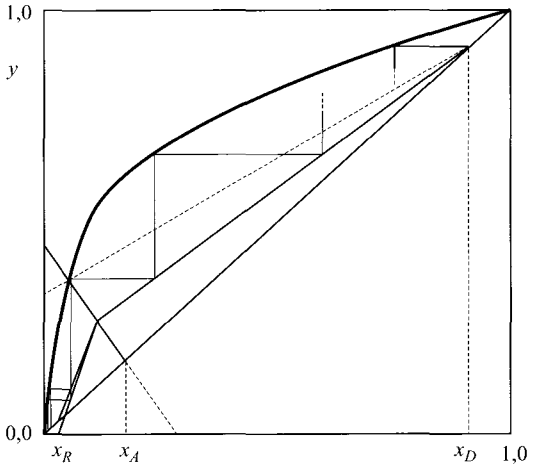


Figura 1. Representación gráfica en diagrama *y* frente a *x*, de las líneas de equilibrio, *q*, de operación de pendiente mínima, operativa de enriquecimiento, y operativas de agotamiento (para inyección directa de vapor y para caldera), así como también de los escalones representativos de los correspondientes pisos teóricos donde llevar a cabo la separación.

Uniendo el punto de la diagonal $y = x = x_D$ con el punto de corte de la línea q con la línea de equilibrio (línea recta de trazos en la figura), se obtiene como pendiente para la misma:

$$\left.\frac{L}{V}\right|_{\text{mín}} = \frac{0{,}8819 - 0{,}27}{0{,}8819 - 0} = 0{,}6938$$

o

$$\left.\frac{L}{D}\right|_{\text{mín}} = \frac{\left.\frac{L}{V}\right|_{\text{mín}}}{1 - \left.\frac{L}{V}\right|_{\text{mín}}} = \frac{0{,}6938}{1 - 0{,}6938} = 2{,}266$$

La razón de reflujo externa real será:

$$\left.\frac{L}{D}\right|_{r} = (2) \cdot \left.\frac{L}{D}\right|_{\text{mín}} = (2)(2{,}266) = 4{,}532$$

y la razón de reflujo interna real será:

$$\left.\frac{L}{V}\right|_r = \frac{\left.\frac{L}{D}\right|_r}{1 - \left.\frac{L}{D}\right|_r} = \frac{4{,}532}{1 - 4{,}532} = 0{,}819$$

que nos da la pendiente de la recta operativa de enriquecimiento.

Se representa la recta operativa de enriquecimiento y la correspondiente de agotamiento que resulta de unir el punto de corte de la recta operativa de enriquecimiento con la línea q, y el punto del eje de abscisas $x = x_R$.

Trazando escalones entre la línea de equilibrio y la recta de operación se obtiene:

Número de pisos con inyección de vapor directo: 4,8.

Corte de la línea de agotamiento con la diagonal:

$$\left.\begin{aligned} y_m &= \frac{L_{m+1}}{L_{m+1} - R + C}\, x_{m+1} - \frac{R}{L_{m+1} - R + C}\, x_R \\ y_m &= x_{m+1} = x_d \end{aligned}\right\} \quad x_d = \frac{R}{R - C}\, x_R$$

De la representación gráfica encontramos $r_d = 0{,}044$, por lo que quedaría:

$$x_d = 0{,}044 = \frac{R}{R - C}\,(0{,}02875) \tag{1}$$

Balance total:

$$1 + C = D + R \tag{2}$$

Balance de componente volátil:

(1) $$x_A = Dx_D + Rx_R \quad \therefore \quad (0{,}1942) = D \cdot 0{,}8819 + R \cdot 0{,}02875 \tag{3}$$

Resolviendo el sistema de Ecuaciones (1), (2) y (3) tendremos:

$$R = 1{,}256 \text{ Kmol/h}; \; C = 0{,}4353 \text{ Kmol/h}; \; D = 0{,}1793 \text{ Kmol/h}$$

Balance de materia en columna con caldera:

Supongamos ahora el mismo problema pero con caldera en lugar de inyección directa de vapor. Los balances de materia total y de componente volátil serán, respectivamente:

$$\left.\begin{aligned} 1 &= D + R \\ (1)x_A &= Dx_D + Rx_R \end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned} 1 &= D + R \\ 0{,}1942 &= D \cdot 0{,}8819 + R \cdot 0{,}02875 \end{aligned}\right\}$$

y resolviendo se llegaría a:

$$\begin{cases} R = 0{,}8061 \text{ Kmol/h} \\ D = 0{,}1939 \text{ Kmol/h} \end{cases}$$

Número de pisos con caldera: 5,0.

EJEMPLO 14.3.

Se desea separar por destilación 100 moles kg/h de una corriente de vapor saturado conteniendo 70% de benceno en moles y 30% de tolueno, respectivamente.

Se desean obtener los siguientes productos:

	% de benceno en moles	Caudal en moles kg/h	Estado
Destilado	95	—	Líquido saturado
Corriente lateral	30	20	50% líquido – 50% vapor
Residuo	5	—	Líquido saturado

La columna está constituida por un condensador total y una caldera parcial.

El reflujo se devuelve a la columna como líquido saturado con una razón de reflujo externa de 1,5.

La presión media de operación es de 1 atm.

Calcular:

a) Número de pisos teóricos necesarios.

b) Razón de reflujo mínima.

c) Ecuación de las rectas operativas.

d) Caudal de vapor que es preciso generar en la caldera.

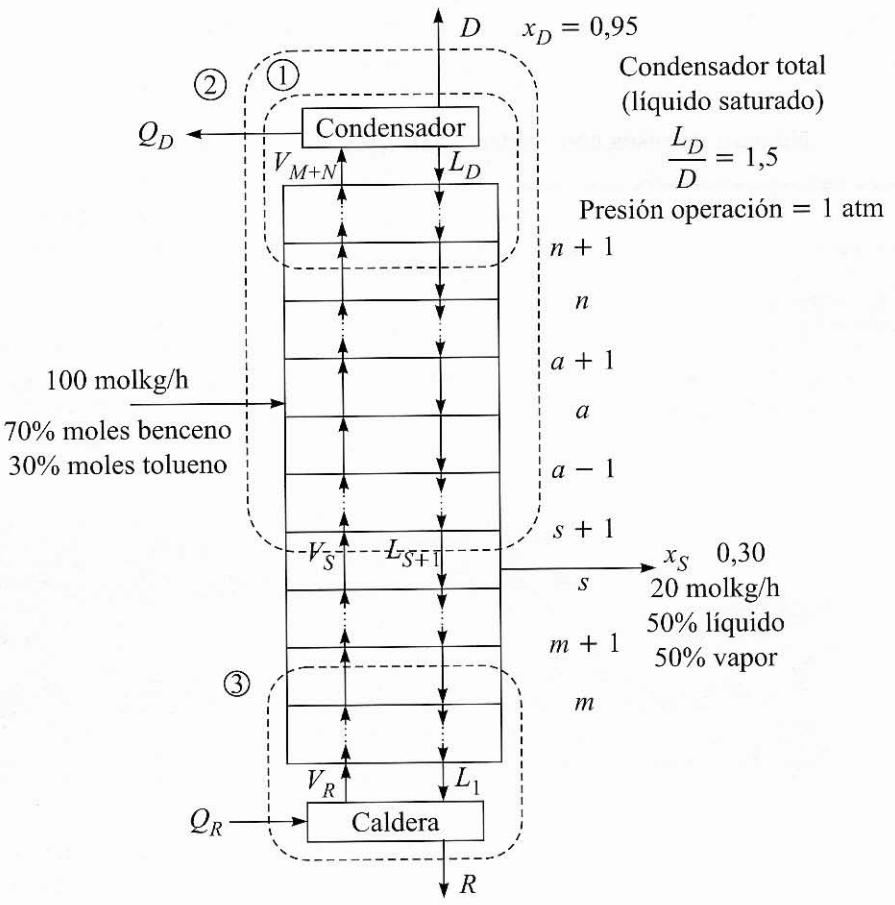
Datos y notas:

Datos de equilibrio para el sistema benceno-tolueno:

Volatilidad relativa media del benceno respecto del tolueno a 1 atm de presión total, igual a 2,4.

La calefacción en la caldera es indirecta.

Solución:



$$\alpha(1 \text{ atm}) = 2,4$$

$$\alpha = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2} = \frac{y/(1-y)}{x/(1-x)} \quad \therefore \quad y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} = \frac{2,4x}{1 + 1,4x}$$

Dando valores a x, obtendremos los correspondientes de y. La representación gráfica en diagrama y frente a x, nos dará la curva de equilibrio para este sistema.

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
y	0	0,21	0,375	0,507	0,615	0,706	0,783	0,848	0,907	0,956	1,0

Conociendo la razón de reflujo externa, determinamos la correspondiente interna:

$$\frac{L_D}{D} = 1,5 \quad ; \quad \frac{L_D}{V} = \frac{L_D/D}{1 + L_D/D} = \frac{L}{V} = \frac{1,5}{1 + 1,5} = 0,6$$

Sobre la base de cálculo de 100 moleskg/h de caudal para la corriente alimento, realizamos los balances de materia total y de corriente volátil:

$$\left.\begin{aligned} 100 &= D + 20 + R \\ (100)(0{,}7) &= D(0{,}95) + (20)(0{,}30) + R(0{,}05) \end{aligned}\right\} \begin{cases} D = 66{,}7 \text{ molkg/h} \\ R = 13{,}3 \text{ molkg/h} \end{cases}$$

Por lo que podemos calcular:

$$L_D = 1{,}5D = (1{,}5)(66{,}7) = 100{,}05 \text{ molkg/h}$$

$$V = L_D + D = 100{,}0 + 66{,}7 = 166{,}75 \text{ molkg/h}$$

Balance de componente volátil en (1):

$$V_n y_n = L_{n+1} x_{n+1} + D x_D \quad \therefore \quad y_n = \frac{L_{n+1}}{V_n} x_{n+1} + \frac{D x_D}{V_n} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad y_n = 0{,}6 x_{n+1} + \frac{(66{,}7)}{(166{,}75)} (0{,}95) = 0{,}6 x_{n+1} + 0{,}38$$

Expresión analítica de la recta operativa de enriquecimiento.

Alimento como vapor saturado:

$$q = \frac{H_a - \mathcal{H}_a}{H_a - h_a} = \frac{H_a - H_a}{H_a - h_a} = 0$$

$$\frac{q}{q-1} = 0 \rightarrow \text{recta } q\text{: } y = \frac{q}{q-1} x - \frac{x_A}{q-1} = 0 + x_A$$

Balance en (2):

— Total:

$$\bar{V}_S + A = D + L_{S+1} \quad \therefore \quad \bar{V}_S = L_{S+1} + D - A$$

— De componente volátil:

$$\bar{V}_S y_S = L_{S+1} x_{S+1} + (D x_D - A x_A) \quad \therefore \quad \bar{y}_S = \frac{L_{S+1}}{\bar{V}_S} x_{S+1} + \frac{D x_D - A x_A}{\bar{V}_S}$$

Ecuación de la recta operativa del sector intermedio.

Por otra parte:

$$L_{S+1} = L_D = 100{,}05 \text{ molkg/h}$$

A, vapor saturado.

Se verifica por tanto:

$$\bar{V}_S + A = V_n \quad \therefore \quad \bar{V}_S = V_n - A = 166{,}75 - 100 = 66{,}75 \text{ molkg/h}$$

y sustituyendo valores en la expresión de la recta operativa del sector intermedio quedaría:

$$y_S = \frac{100{,}05}{66{,}75} x_{S+1} + \frac{(66{,}7)(0{,}95) - (100)(0{,}7)}{(66{,}75)} \quad \therefore \quad y_S = 1{,}5x_{S+1} - 0{,}1$$

Extracción lateral:

50% líquido, 50% vapor: $q = 0{,}5$

Pendiente recta q:

$$\frac{q}{q-1} = \frac{0{,}5}{0{,}5-1} = -1$$

Balance en (3):

$$L_{m+1} = V_m + R \quad \therefore \quad V_m = L_{m+1} - R$$

$$V_m y_m = L_{m+1} x_{m+1} - R x_R \quad \therefore \quad y_m = \frac{L_{m+1}}{V_m} x_{m+1} - \frac{R x_R}{V_m}$$

Expresión analítica de la recta operativa de agotamiento. Por otra parte:

$$L_{m+1} = L_S - (0{,}5)(20) = 100{,}05 - 10 = 90{,}05 \text{ molkg/h}$$

$$V_m = L_{m+1} - R = 90{,}05 - 13{,}3 = 76{,}75 \text{ molkg/h}$$

$$y_m = \frac{90{,}05}{76{,}75} x_{m+1} - \frac{(13{,}3)(0{,}05)}{(76{,}75)} = 1{,}173x_{m+1} - 0{,}0087$$

En la Figura 1 se representan:

— Línea de equilibrio.
— Rectas q.

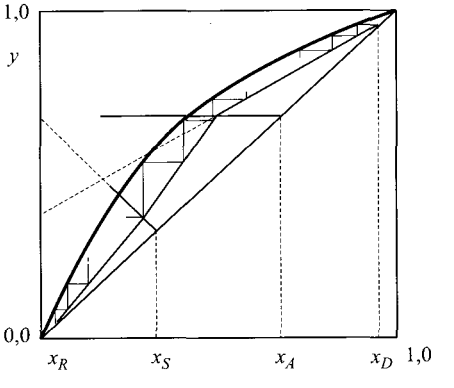


Figura 1. Representación gráfica en diagrama y frente a x, de las líneas de equilibrio, de operación de enriquecimiento, intermedia y de agotamiento y de las dos líneas q, así como también de los escalones representativos de los pisos de equilibrio.

— Recta operativa de enriquecimiento.
— Recta operativa del sector intermedio.
— Recta operativa de agotamiento.
— Escalones entre línea de equilibrio y rectas operativas.

a) Número de pisos teóricos: 11,2.

b) Razón de reflujo mínima:

$$\left.\frac{L}{V}\right|_{\text{mín}} = \frac{y_D - y_a}{x_D - x_a} = \frac{0{,}95 - 0{,}7}{0{,}95 - 0{,}49} = 0{,}543$$

$$\left.\frac{L}{D}\right|_{\text{mín}} = \frac{\left.\frac{L}{V}\right|_{\text{mín}}}{1 - \left.\frac{L}{V}\right|_{\text{mín}}} = \frac{0{,}543}{1 - 0{,}543} = 1{,}2$$

c) Ecuaciones representativas de las rectas de operación, de enriquecimiento, intermedia y de agotamiento:

$$y_n = 0{,}6x_{n+1} + 0{,}38$$

$$y_n = 1{,}5x_{S+1} - 0{,}1$$

$$y_m = 1{,}173x_{m+1} - 0{,}0087$$

d) Caudal de vapor que es preciso generar en la caldera:

$$V_R = V_m = 76{,}75 \text{ molkg/h}$$

EJEMPLO 14.4.

Se desea concentrar una disolución acuosa de amoniaco con 10% en peso de éste, hasta una concentración del 95% también en peso. La concentración gravimétrica de amoniaco de la disolución residual que se extrae en la base de la columna no debe ser superior al 1%.

La columna operará a 10 atm de presión.

La razón de reflujo es de 2 kg de líquido de reflujo por cada kg de líquido destilado, recogido como producto de cabeza.

La solución alimento entrará continuamente en la columna como líquido a su temperatura de ebullición.

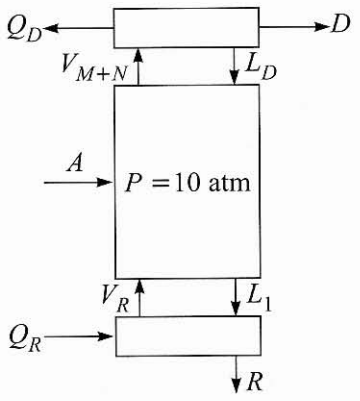
Calcular mediante el método de Ponchon y Savarit el número de pisos teóricos necesarios.

Datos y notas:

Datos de equilibrio y entálpicos para el sistema amoniaco-agua:

x {Fracción másica}	y {Fracción másica}	h {Kcal/kg}	H {Kcal/kg}
0	0	185	665
0,025	0,16	—	—
0,05	0,30	—	—
0,075	0,45	—	—
0,1	0,53	145	644
0,2	0,795	110	633
0,3	0,915	85	605
0,4	0,965	63	587
0,5	—	50	565
0,6	—	47	540
0,7	—	55	515
0,8	—	70	490
0,9	—	90	462
1,0	1,0	110	380

Solución:



$$\frac{L_D}{D} = 2$$

(Condensador total)

D {95% en peso de NH_3; 5% en peso de H_2O}

A {10% en peso de NH_3; 90% en peso de H_2O}

R {1% en peso de NH_3; 99% en peso de H_2O}

Alimento líquido a su temperatura de ebullición: $q = 1$.
Base: 100 kg/h alimento

$$\left.\begin{array}{l} A = D + R \quad \therefore \quad 100 = D + R \\ Ax_A = Dx_D + Rx_R \quad \therefore \quad (100)(0,1) = 0,95D + 0,01R \end{array}\right\} \begin{array}{l} D = 9,5 \text{ kg/h} \\ R = 90,5 \text{ kg/h} \end{array}$$

$$\frac{L_D}{D} = 2 \quad \therefore \quad L_D = 2D = (2)(9,5) = 19 \text{ kg/h}$$

Balance de energía en condensador:

$$DM_D = (L_D + D)H_{M+N} - L_D h_D = D\mathcal{H}_D + Q_D \quad \therefore \quad M_D = \frac{L_D + D}{D} H_D - \frac{L_D}{D} h_D =$$

$$= \frac{(19) + (9{,}5)}{(9{,}5)} (425) - \frac{(19)}{(9{,}5)} (103) = 1068 \text{ Kcal/kg}$$

(Condensador total: $x_{M+N} = x_D$; $H_{M+N} = H_D$)

Nota:

Los valores $H_D = 425$ Kcal/kg y $h_D = 103$ Kcal/kg se han obtenido de la representación gráfica en diagrama entalpía específica-composición.

Gráficamente:

$$(x_D = 0{,}95,\ M_D = 1068) \quad ; \quad (x_A = 0{,}1,\ h_A = 145) \quad ; \quad (x_R = 0{,}01,\ M_R = 48{,}3)$$

Analíticamente:

$$Ah_A = DM_D + RM_R \quad \therefore \quad (100)(145) = (9{,}5)(1068) + (90{,}5)M_R \quad \therefore \quad M_R = 48{,}3 \text{ Kcal/kg}$$

En la Figura 1 se ha hecho la representación gráfica entalpía específica-concentración de:

— Línea de vapor: H frente a y.
— Línea de líquido: h frente a x.
— Polo de enriquecimiento: (M_D, z_D).
— Polo de agotamiento: (M_R, x_R).
— Alimentación: $(\mathcal{H}_A, z_A)$.

y con ayuda del diagrama de composiciones (Figura 2) y frente a x en donde se han representado los datos de equilibrio, se sigue el procedimiento de Ponchon y Savarit resultando:

Número de pisos: 8 − 1 (caldera) = 7

A continuación se dan ambas representaciones gráficas.

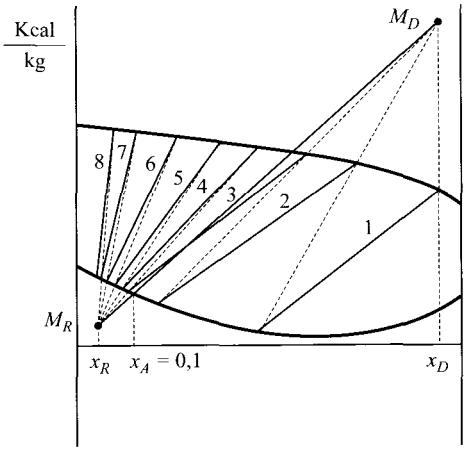


Figura 1. Representación gráfica en diagrama entalpía específica-concentración de las líneas de vapor, líquido y polar; de los polos de enriquecimiento M_D y agotamiento M_R; del punto representativo del alimento A, y del número de pisos teóricos necesarios para llevar a cabo la separación.

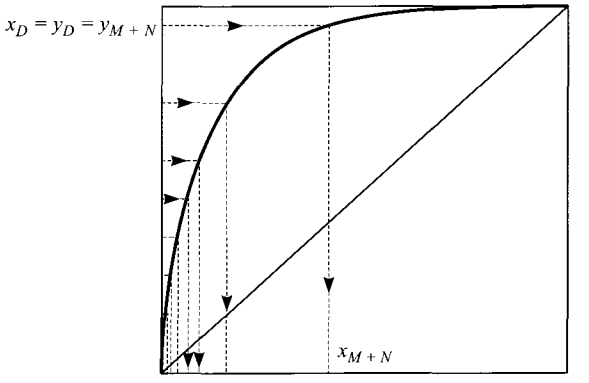


Figura 2. Diagrama de composiciones *y* frente a *x*, en la representación de la curva de equilibrio para el sistema en estudio, que sirve de auxilio para el desarrollo del método de Ponchon y Savarit.

EJEMPLO 14.5.

En una columna de rectificación de 8 pisos reales, se desea rectificar a 10 atm de presión, una disolución acuosa con 26% en peso de amoniaco a 90 °C de temperatura.

Se desea obtener un destilado con el 99% en peso de amoniaco y un residuo con un contenido en amoniaco no superior al 2% en peso.

La razón de reflujo externa es la unidad, siendo el condensador total.

Si se emplea vapor de agua saturado, como agente de calefacción directo, determinar:

a) El número de pisos teóricos requeridos para esta separación, así como la posición del piso de alimentación, utilizando el método de Ponchon y Savarit.

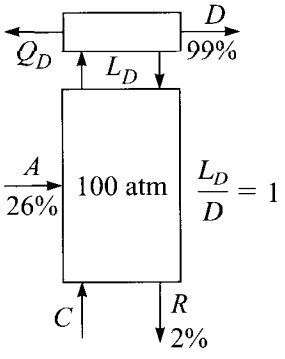
b) La eficacia de la columna.

c) El caudal de vapor necesario por cada Kg de alimento.

Datos y notas:

— Entalpía del alimento a 90 °C: 78 Kcal/kg.
— Entalpía del vapor de calefacción: 665 Kcal/kg.
— Datos de equilibrio y entálpicos (ver problema anterior).

Solución:



En diagrama entalpía-concentración se hace la representación gráfica de la línea del vapor H frente a y y de la línea del líquido h frente a x. En la Figura 1, queda reflejada dicha representación.

Cálculo de M_D:

$$DM_D = (L_D + D)H_D - L_D h_D = D\mathcal{H}_D + Q_D \quad \therefore \quad M_D \cdot D = (L_D + D)H_D - L_D h_D \quad \therefore$$

$$M_D = \left(\frac{L_D}{D} + 1\right)H_D - \frac{L_D}{D}\, h_D \tag{1}$$

De la gráfica:

$$h_D = 108 \text{ Kcal/kg} \quad \text{y} \quad H_D = 385 \text{ Kcal/kg}$$

Sustituyendo en Ecuación (1):

$$M_D = (1 + 1)385 - (1)(108) = 662 \text{ Kcal/kg}$$

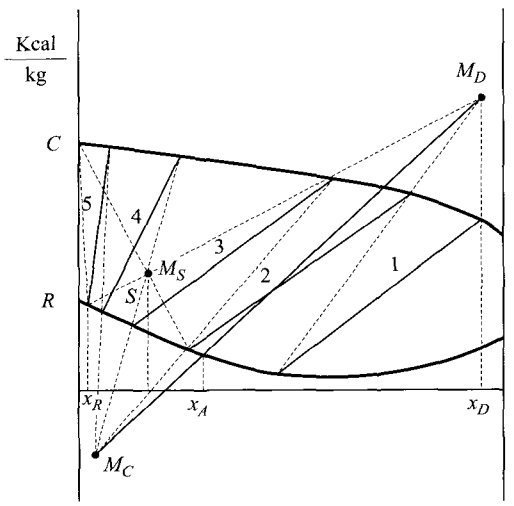


Figura 1. Representación gráfica en el diagrama entalpía-concentración de las líneas de líquido (*h* frente a *x*); de vapor (*H* frente a *y*); polar ($M_C M_D$); y otras auxiliares (punteadas); así como también de las etapas o pisos de equilibrio donde llevar a cabo la separación para este caso en particular.

Determinación de M_C y S:

Representamos los puntos:

$$M_D(x = 0{,}9,\ M_D = 662) \quad ; \quad A(x = 0{,}26,\ \mathcal{H}_A = 78)$$

$$C(x = 0,\ H_C = 665) \quad \text{y} \quad R(x_R = 0{,}02,\ h_R = 108)$$

La intersección de las rectas $\overline{M_D A}$ y $\overline{CR}$, determina el punto C de operación.

a) Verificando la construcción gráfica resultan 5 pisos teóricos, siendo el de alimentación el 2.° contando desde arriba.

b) $\text{Eficacia} = \dfrac{\text{Número pisos teóricos}}{\text{Número pisos reales}} = \dfrac{5}{8} = 0{,}625 \quad \therefore \quad 62{,}5\%$

c) Para calcular el caudal de vapor vivo necesario, utilizaremos el punto S de intersección de las rectas $\overline{M_D R}$ y $\overline{CA}$:

$$\frac{C}{A} = \frac{x_A - x_S}{x_S - 0} \quad \therefore \quad \frac{C}{A} = \frac{0{,}26 - 0{,}18}{0{,}18 - 0} = 0{,}445 \text{ kg vapor/kg alimento}$$

Nota:

$$A + C = D + R \quad \therefore \quad \frac{C}{A} = \frac{\mathcal{H}_S - \mathcal{H}_A}{H_C - \mathcal{H}_S} = \frac{z_S - z_A}{0 - z_S}$$

EJEMPLO 14.6.

Ha de proyectarse una columna continua para purificar mezclas de benceno y tolueno, utilizadas como disolventes.

Por la parte superior de la columna debe obtenerse una mezcla con 97% en moles de benceno. Además ha de extraerse una corriente lateral que contenga 70% en moles de benceno, con un caudal de 20 molkg/h.

El alimento de la columna está constituido por 150 molkg/h de una mezcla que contiene 45% en moles de benceno y se encuentra 60% líquida y 40% vapor.

La columna operará con una razón de reflujo externa igual a 4 veces la *mínima* correspondiente al sector de enriquecimiento. El condensador es total, devolviéndose el reflujo a la columna a su temperatura de ebullición.

Calcular:

a) El número mínimo de pisos.

b) El número de pisos teóricos necesarios.

c) El caudal de vapor de agua a 2 atm para calentar la caldera (calor latente 525 Kcal/kg),

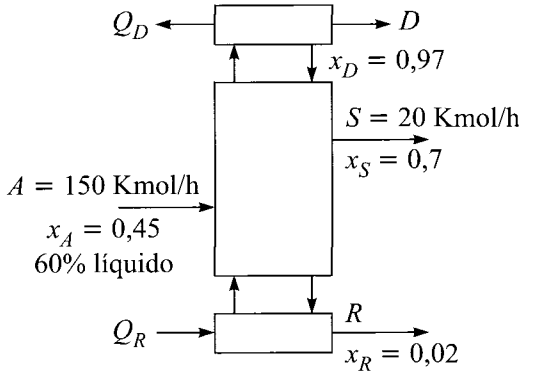
Datos de equilibrio (fracciones molares de benceno):

x	0,0	0,131	0,260	0,422	0,590	0,782	0,892	1,0
y	0,0	0,264	0,457	0,640	0,782	0,903	0,955	1,0

Datos entalpía-concentración (fracciones molares – Kcal/Kmol):

x, y	0	0,116	0,228	0,336	0,44	0,541	0,639	0,723	0,825	0,914	1,0
h	4.467	4.187	3.916	3.683	3.500	3.350	3.200	3.090	2.950	2.950	2.730
H	12.098	11.866	11.631	11.407	11.200	11.000	11.790	10.600	10.400	10.400	10.038

Solución:



$$\frac{L_D}{D} = 4 \cdot \left.\frac{L_D}{D}\right|_{mín}$$

Balance de materia:

$$\left.\begin{array}{l} 150 = D + 20 + R \\ (150)(0{,}45) = D(0{,}97) + (20)(0{,}7) + R(0{,}02) \end{array}\right\} \begin{array}{l} D = 53{,}58 \text{ molkg/h} \\ R = 76{,}42 \text{ molkg/h} \end{array}$$

Gráficamente:

Prolongando las líneas de equilibrio situadas a la derecha de la extracción lateral de composición $x_S = 0{,}7$, se obtiene el siguiente valor:

$$(M_D)_{mín} = 16\,000 \text{ Kcal/Kmol}$$

$$\left.\frac{L_D}{D}\right|_{mín} = \frac{(M_D)_{mín} - H_{M+N}}{H_{M+N} - h_D} = \frac{M_D - H_D}{H_D - h_D} \quad \therefore \quad \left.\frac{L_D}{D}\right|_{mín} = \frac{16\,000 - 10\,100}{10\,100 - 2800} = 0{,}808$$

$$\left(\frac{L_D}{D}\right)_r = (4)(0{,}808) = 3{,}232 \rightarrow$$

$$\rightarrow \left.\frac{L_D}{D}\right|_r = 3{,}232 = \frac{(M_D)_r - H_D}{H_D - h_D} = \frac{(M_D)_r - 10\,100}{10\,100 - 2800} \quad \therefore \quad M_D = 33\,697 \text{ Kcal/Kmol}$$

que se representa gráficamente.

Sector intermedio:

$$A - R = T = D + S = (53{,}58) + (20) = 73{,}58 \text{ Kmol/h}$$

$$Tz_T = Dx_D + Sx_S \quad \therefore \quad (73{,}58)z_T = (53{,}58)(0{,}97) + (20)(0{,}7) \quad \therefore \quad z_T = 0{,}897$$

$$TM_T = DM_D + Sh_S \quad \therefore \quad (73{,}58)M_T = (53{,}58)(33\,697) + (20)(3100) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad M_T = 25\,380 \text{ Kcal/Kmol}$$

que se representa gráficamente.

Intersección de $\overline{M_T A}$ con $x_R = 0{,}02 \rightarrow M_R$.

De acuerdo a como se indica en las Figuras 1, 2 y con ayuda de la Figura 3, se trazan las etapas o pisos teóricos necesarios para llevar a cabo la separación para los distintos casos.

a) Número de pisos mínimo: 8,1.

b) Número de pisos teóricos: 16; Extracción lateral: el 4.° piso contado desde arriba; Alimentación: el 7.° piso contado desde arriba.

c) Caudal de vapor de agua para calentar la caldera:

$$Q_R = R(h_R - M_R) = 76{,}42(4300 - 11\,500) = -1\,207\,436 \text{ Kcal/h}$$

$$W = \frac{Q_R}{r_w} = \frac{1\,207\,436}{525} = 2300 \text{ kg/h}$$

Nota:

A continuación en diagrama (H, h) frente a (y, x) se representan:

— Línea de vapor: H-y.
— Línea de líquido: h-x.
— Números de pisos mínimo (Figura 1).
— Polos: $(M_D)_{\text{mín}}$; M_D, de enriquecimiento; M_T, intermedio y M_R, de agotamiento.
— Número de pisos teóricos (Figura 2).

Y en diagrama auxiliar y frente a x, la línea de equilibrio, que facilita la construcción gráfica por el método de Ponchon y Savarit (Figura 3).

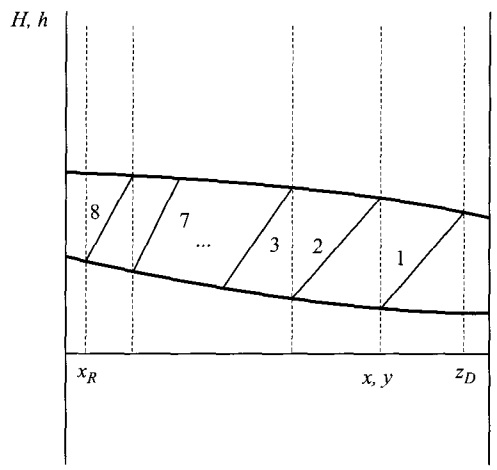


Figura 1. Representación gráfica en diagrama (H-y), (h-x) de las líneas de vapor y líquida, así como de los segmentos representativos de los pisos teóricos mínimos. Los polos se alejan hasta el infinito y las rectas operativas son paralelas y perpendiculares al eje de composiciones.

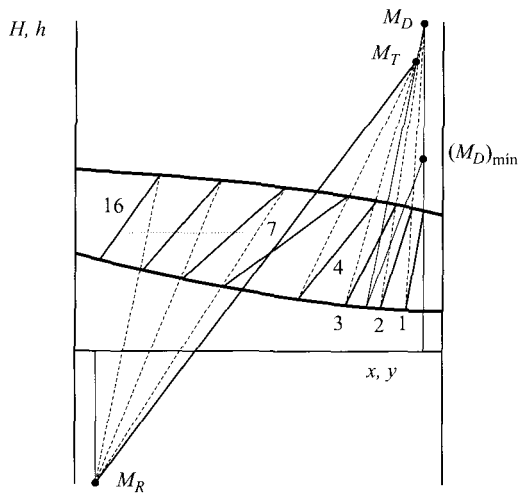


Figura 2. Representación gráfica en diagrama (*H-y*), (*h-x*) de las líneas de vapor y líquido, de los puntos representativos a los polos de enriquecimiento (M_D), intermedio (M_T) y de agotamiento (M_R), así como también de los segmentos representativos de los pisos teóricos necesarios para efectuar la separación.

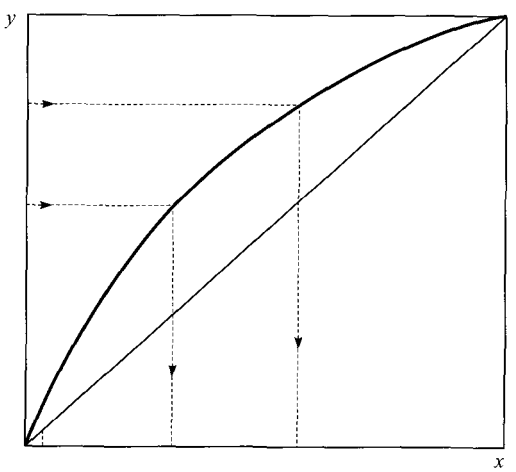


Figura 3. Representación gráfica auxiliar en diagrama: *y-x*, de las líneas de equilibrio y diagonal, que facilita la determinación del número de pisos teóricos obtenidos en los diagramas (*H-y*), (*h-x*), respectivamente en las Figuras 1 y 2 respectivamente.

15 Destilación multicomponente

15.1. Consideraciones previas
- 15.1.1. Condición entálpica de la corriente alimento
- 15.1.2. Presión de funcionamiento

15.2. Tipo de condensador

15.3. Razón de reflujo L_D/D

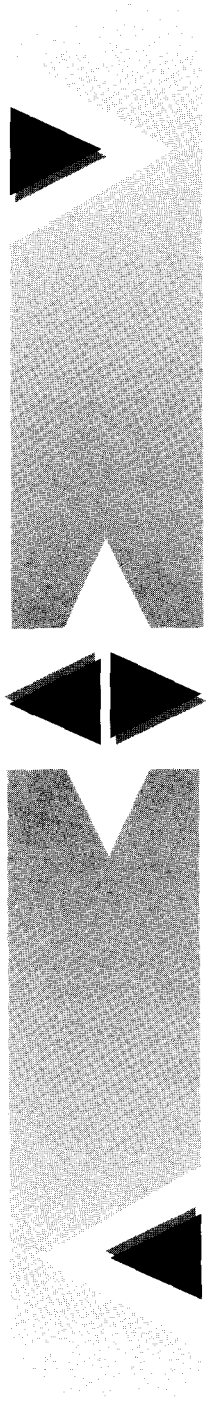
15.4. Composición aproximada de las corrientes D y R

15.5. Métodos de cálculo simplificados
- 15.5.1. Método de Lewis-Matheson
- 15.5.2. Método de Thiele-Geddes
- 15.5.3. Método de Amundson y Pontinen

15.6. Métodos de convergencia
- 15.6.1. Método θ
- 15.6.2. Aplicación del método θ de convergencia al de cálculo de Thiele-Geddes
- 15.6.3. Aplicación del método de convergencia θ al de cálculo de Lewis-Matheson
- 15.6.4. Método de Bonner de concordancia en el centro
- 15.6.5. Método de relajación
- 15.6.6. Método de Newton-Raphson

15.7. Métodos de cálculo rigurosos
- 15.7.1. Método de Lewis-Matheson combinado con los balances de entalpía
- 15.7.2. Método de Thiele-Geddes combinados con los balances de entalpía
  - 15.7.2.1. Métodos de atenuación de los cambios de variación de estado de los sucesivos tanteos para forzar la convergencia del método de Thiele-Geddes combinado con los balances de entalpía
  - 15.7.2.2. Columna no adiabática. Método Q de cálculo
- 15.7.3. Método de Amundson y Pontinen combinado con los balances de entalpía
- 15.7.4. Método de relajación combinado con los balances de entalpía
- 15.7.5. Método de Newton-Raphson combinado con los balances de entalpía

15.8. Consideraciones finales
- 15.8.1. Errores de redondeo
- 15.8.2. Temperaturas de burbuja, rocío y convergencia
- 15.8.3. Peculiaridades de los componentes unifásicos y separables
  - 15.8.3.1. Componentes unifásicos
  - 15.8.3.2. Componentes separables
- 15.8.4. Columnas complejas
  - 15.8.4.1. Método de convergencia θ
  - 15.8.4.2. Método de Thiele-Geddes
  - 15.8.4.3. Método de Thiele-Geddes, combinado con los balances de entalpía



15.9. Condiciones límites de operación
- 15.9.1. Razón de reflujo L_D/D mínima. Número de pisos infinitos
  - 15.9.1.1. Métodos rigurosos.
  - 15.9.1.2. Métodos aproximados
- 15.9.2. Razón de reflujo infinita. Números de pisos mínimo
  - 15.9.2.1. Métodos rigurosos
  - 15.9.2.2. Métodos aproximados

15.10. Métodos aproximados de cálculo del número de pisos basados en las condiciones límites de funcionamiento
- 15.10.1. Método de Brown-Martin
- 15.10.2. Método de Gilliland
- 15.10.3. Método de Erbor y Maddox
- 15.10.4. Método de los factores de absorción y desabsorción efectivos

15.11. Ejemplos

15.1. Consideraciones previas

15.1.1. Condición entálpica de la corriente alimento

El alimento puede introducirse en la columna:

— Como líquido
— Como mezcla de líquido y vapor
— Como vapor,

dependiendo de su contenido entálpico, debiendo determinarse la temperatura de burbuja y de rocío del alimento, así como también las cantidades de líquido y vapor que puedan formarse en el intervalo de presiones en que pueda funcionar la columna.

15.1.2. Presión de funcionamiento

Casi siempre es la temperatura del agua refrigerante (la mínima alcanzable en la columna de enfriamiento, en la peor época del año), la que determina la temperatura de condensación de la corriente de vapor en el condensador, imponiendo la presión en el mismo.

La presión será máxima en la caldera, decreciendo piso a piso hasta la mínima del condensador.

La máxima pérdida de presión que experimenta el vapor al atravesar un piso, en condiciones de elevada carga, equivale a unos 15-16 cm de líquido, es decir, aproximadamente 0,02 atm. En condiciones normales puede aceptarse que la pérdida de presión por piso es siempre inferior a 0,01 atm.

Aunque el problema de tener en cuenta las variaciones de los datos de equilibrio con la presión a lo alto de la columna no tiene solución totalmente satisfactoria, puede seguirse alguno de los métodos que se indican:

1) Seleccionada la presión en el condensador, se estima la pérdida de presión a través del tipo de piso a utilizar, de eficacia conocida. Se divide la pérdida de presión por piso por la eficacia, a fin de evaluar la pérdida de presión que corresponde a cada piso teórico ΔP_t.

   — Al pasar de piso a piso se va incrementando la presión en ΔP_t , a fin de calcular:

     • La temperatura de burbuja, rocío y las razones de equilibrio K_i.

   — Al llegar al piso de alimentación, conocido ya N, se supone igual número de pisos para el sector de agotamiento y se calcula la presión aproximada en la caldera, sumando a la del condensador, la pérdida de carga a su través y el producto de $2N$ por ΔP_t.

   Se inician los cálculos ascendentes piso a piso a partir de la caldera, restando ΔP_t al ascender a cada piso, a los efectos de cálculo de temperatura de burbuja, rocío y razones de equilibrio K_i. Si al llegar al piso de alimentación, el número de pisos teóricos del sector de agotamiento que resulta M, difiere mucho del N supuesto, se recalcula la presión en caldera con el número M, obtenido y se repite el cálculo ascendente.

2) Se empieza por calcular $M + N$, por algún método aproximado y con el ΔP_t se calcula la presión en la caldera. Se sigue el método anterior o se promedian las presiones en cabeza y base y se calculan todas las temperaturas de burbuja, rocío y razones de equilibrio K_i a la presión promedia.

La corrección por variación de presión será obligatoria en columnas de rectificación que operen a presión reducida y su importancia decrecerá al aumentar la presión de funcionamiento.

15.2. Tipo de condensador

— Si el producto de cabeza D tiene salida comercial o utilización industrial como vapor, se utilizaría un condensador parcial; pero si por el contrario, posteriormente hubiera que condensar el mismo, puede resultar conveniente la condensación directamente mediante un condensador total.
— Un condensador parcial proporciona la corriente de reflujo a temperatura constante coincidente con la temperatura de burbuja del mismo. Un condensador total puede proporcionarla a la temperatura que se desee, por debajo de la de burbuja, pudiendo disminuirse el caudal de la misma L_D, si la temperatura de enfriamiento es suficientemente baja.
— Deberá calcularse la columna con ambos tipos de condensador a fin de efectuar un balance económico que decidirá.

15.3. Razón de reflujo L_D/D

— Normalmente la razón de reflujo óptima está siempre comprendida en el intervalo $(1.2)\left(\frac{L_D}{D}\right)_{\text{mín}}$ y $(2)\left(\frac{L_D}{D}\right)_{\text{mín}}$.
— Si el condensador es total habrá que decidir también la temperatura de retorno del reflujo.

15.4. Composición aproximada de las corrientes D y R

Se puede operar como sigue:

— Se eligen los dos componentes claves respecto a los que se establecerán las condiciones de pureza y rendimiento de las corrientes D y R.
— Si la separación fuera muy nítida la casi totalidad de uno de los componentes y los más volátiles que él aparecerán en el destilado y prácticamente todos los restantes en el residuo.
— Los dos componentes clave pueden no ser de temperaturas de ebullición sucesivas.

Los componentes de temperatura de ebullición intermedia se denominan interclaves.

— Elegidos los componentes clave, debe decidirse su fracción de recuperación en las dos corrientes, con lo que podrán calcularse las moles de los mismos en ellas.
— La distribución del resto de los componentes entre destilado y residuo, puede hacerse utilizando el método de Geddes.

En la destilación súbita, se cumple:

$$\frac{y_i}{x_i} = K_i = \alpha_{ir} K_r \quad \log \frac{y_i}{x_i} = \log \alpha_{ir} + \log K_r \qquad [15.1]$$

donde:

i = Un componente cualquiera.

r = El de referencia.

Ecuación [15.1], de una recta: Pendiente = 1; Ordenada en el origen: $\log K_r$.

La ecuación de Fenske puede aplicarse para calcular el número de pisos mínimos, cuando la columna funciona a reflujo total, en el caso de mezclas binarias, pero puede aplicarse a mezclas multicomponentes, quedando en la siguiente forma:

$$(M + N + 1)_{\text{mín}} = \frac{\log\left[\dfrac{x_{iD}}{x_{iD}}\,\dfrac{x_{iR}}{x_{iR}}\right]}{\log \alpha_{ir_m}} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \log \frac{x_{iD}}{x_{iR}} = (M + N + 1)_{\text{mín}} \log \alpha_{ir_m} + \log \frac{x_{rD}}{x_{rR}} \qquad [15.2]$$

Donde:

x_{iD} = Fracción molar del componente i en la corriente destilado.

x_{rD} = Fracción molar del componente r en la corriente destilado.

x_{iR} = Fracción molar del componente i en la corriente residuo.

x_{rR} = Fracción molar del componente r en la corriente residuo.

α_{ir_m} = Volatilidad relativa media del componente i respecto del componente r.

Al representar $\log \dfrac{x_{iD}}{x_{iR}}$ frente a $\log \alpha_{ir_m}$ se obtendrá una recta: Pendiente: $(M + N + I)_{\text{mín}}$; Ordenada en el origen: $\log \dfrac{x_{rD}}{x_{rR}}$.

Si se elige un componente de referencia tal que $K_r = 1$; y $\dfrac{x_{rD}}{x_{rR}} = 1$, las rectas representativas de las Ecuaciones [15.1] y [15.2] pasarán por el origen. En la Figura 15.1, se han representado las Ecuaciones [15.1] y [15.2], suponiendo en el caso de [15.2] que el número mínimo de pisos puede ser: 2, 3, 4, 10 ... ∞.

Geddes identificó la pendiente de las rectas indicadas con el poder separador de la columna, definido por la siguiente expresión:

$$\text{Poder separador} = \frac{d \log \left[\dfrac{x_{iD}}{x_{iR}}\right]}{d \log \alpha_{ir_m}} \qquad [15.3]$$

Puesto que la razón de distribución de un componente i entre las corrientes destilado y residuo, puede expresarse tanto por la razón de fracciones molares, como por la de caudales molares en dichas corrientes, y ambas razones están relacionadas, se tiene:

$$\frac{d_i}{r_i} = \frac{Dx_{iD}}{Rx_{iR}} \quad \therefore \quad \log \frac{x_{iD}}{x_{iR}} + \log \frac{D}{R} = \log \frac{d_i}{r_i} \qquad [15.4]$$

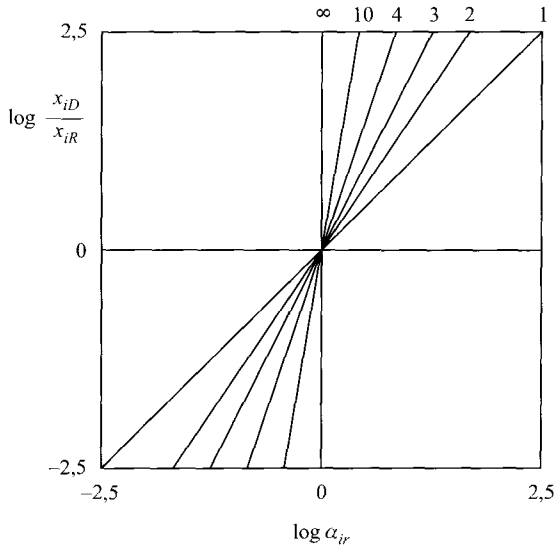


Figura 15.1. Representación gráfica de $\log \frac{x_{iD}}{x_{iR}}$ frente a $\log \alpha_{ir}$.

La representación:

$$\log \frac{x_{iD}}{x_{iR}} \quad \text{frente a} \quad \log \alpha_{ir_m}$$

puede sustituirse por:

$$\log \frac{d_i}{r_i} \quad \text{frente a} \quad \log \alpha_{ir_m}$$

La única diferencia estriba en que las rectas correspondientes a los dos sectores de la columna se cortarán, no sobre el origen sino sobre un punto de abscisa cero y ordenada $\log \frac{D}{R}$.

Para establecer la composición aproximada de las corrientes destilado y residuo se procede como sigue:

— Se empieza por evaluar la temperatura a la que referir las volatilidades relativas. Para ello:
— Se supone que en D, se recuperan cuantitativamente todos los componentes ligeros (más volátiles que el clave ligero), así como las cantidades especificadas de los dos componentes clave.
— Se llega así al caudal de la corriente D, y su composición.
— Se calcula la temperatura de burbuja o rocío de esta mezcla (según que el condensador sea total o parcial) a la presión del mismo.
— Se supone que en la corriente residuo se recuperan cuantitativamente todos los componentes pesados (menos volátiles que el clave pesado), así como las cantidades especificadas de los componentes clave.
— Se llega así al caudal de la corriente R y su composición.
— Se calcula la temperatura de burbuja de esta mezcla a la presión de la caldera.
— La media aritmética de las dos calculadas será la temperatura buscada.

— Se evalúan las razones de equilibrio K_i, de todos los componentes a la temperatura media calculada y con ellas se calculan todas las volatilidades relativas $\alpha_{ir_m} = K_i/K_r$, respecto a uno de los componentes reales de la mezcla, o respecto a uno hipotético para el que $\dfrac{x_{rD}}{x_{rR}} = 1$.

— Se representarán los puntos:

$$\left[\log\left(\frac{d_{cl}}{r_{cl}}\right), \log \alpha_{cl,r}\right] \quad \text{y} \quad \left[\log\left(\frac{d_{cp}}{r_{cp}}\right), \log \alpha_{cp,r}\right]$$

tal como se indica en la Figura 15.2:

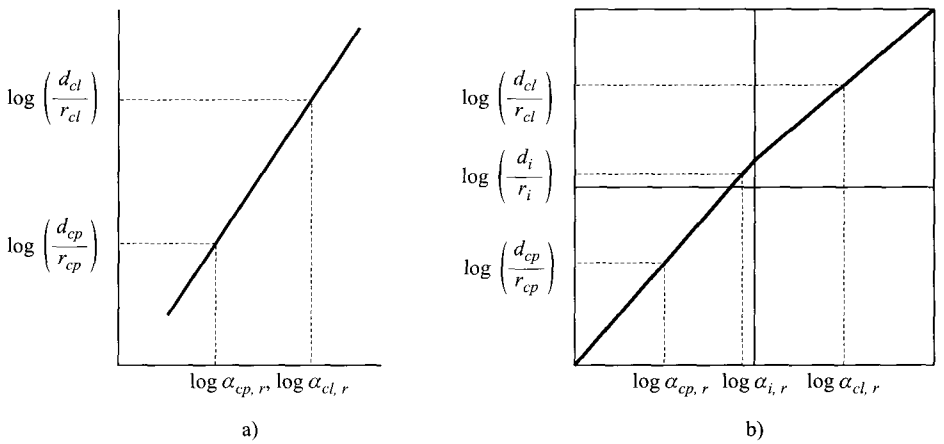


Figura 15.2. Representación gráfica: a) $\log \dfrac{\alpha_i}{r_i}$ frente a $\log \alpha_{i,r}$ para columna equilibrada; b) $\log \dfrac{\alpha_i}{r_i}$ frente a $\log \alpha_{i,r}$ para poderes separadores con valor 6 para el sector de enriquecimiento y 2 para el sector de agotamiento.

Haciendo pasar por ellos una recta única si se proyecta una columna equilibrada con igual poder separador en sus sectores, o bien, por cada uno de ellos rectas con pendientes iguales a los poderes separadores que se deseen en el sector de enriquecimiento y agotamiento respectivamente.

Estas dos rectas se cortarán sobre el eje de ordenadas a una distancia:

$$\log \frac{d_r}{r_r} \quad \text{o} \quad \log \frac{D}{R}$$

Según se tome como componente de referencia uno cualquiera o aquél para el que se cumple:

$$\frac{x_{rD}}{x_{rR}} = 1$$

Hay que tener en cuenta que las pendientes $(M + N + 1)_{\text{mín}}$ identificadas con los poderes separadores, Ecuación [15.3] de las rectas de la Figura 15.1, correspondientes a columnas a reflujo total, pueden servir de pauta para decidir sobre los posibles poderes separadores de los dos sectores de la columna cuando por las circunstancias que sean, ambos deban ser diferentes.

Localizadas en las abscisas de las representaciones de la Figura 15.2, las volatilidades relativas α_{ir} de los distintos componentes de la mezcla alimento, no claves, las ordenadas de las rectas respectivas representarán las razones de distribución $\frac{d_i}{r_i}$ de los mismos, entre las corrientes D y R.

Hemos de hacer notar que en este capítulo habrán de utilizarse ecuaciones fundamentales ya deducidas en el correspondiente de destilación, por lo que a partir de aquí se representarán las mismas con el número de orden a la izquierda de su expresión que también se dará como recordatorio, para facilitar los desarrollos que se sigan, quedando así aclarado el procedimiento que se sigue.

Mediante las Ecuaciones [13.13] y [13.10a] por una parte y las [13.6] y las [13.7] aplicadas al condensador y caldera, por otra parte:

$$[13.13]: \quad d_i = \frac{a_i}{1 + \frac{r_i}{d_i}}$$

$$[13.10a]: \quad a_i = d_i + r_i$$

$$[13.6]: \quad y_{iR} = \frac{L_1}{L_1 - R} x_{i,1} - \frac{R}{L_1 - R} x_{i,R}$$

$$[13.7]: \quad L_1 = L_D + qA \cong L_m$$

se deducirán las magnitudes d_i, r_i, z_{iD} y x_{iR}, composiciones aproximadas de destilado y residuo.

15.5. Metodos de cálculo simplificados

Se fundamentan en que los caudales molares de las corrientes de vapor y líquido se mantienen constantes en cada uno de los sectores de la columna, lo que hace innecesario los balances entálpicos.

Se adoptará el método de iteración para el desarrollo de los sucesivos tanteos:

— Se partirá de los valores de las variables de estado encontrados en el anterior (presuponiendo condiciones de convergencia).

— Se supondrá que todos los componentes de la mezcla se distribuyen sobre las corrientes destilado y residuo, aunque la expresión de las concentraciones de los componentes pesados en el destilado y la de los ligeros en el residuo sean potencias negativas de diez.

Nos ocuparemos primero de los métodos de cálculo piso a piso, en los que una vez fijadas las variables de diseño libres, se calculan las de estado, temperatura y composición de todas las corrientes que entran y salen de los distintos pisos, por cálculo escalonado de uno a otro.

Los cálculos se desarrollarán tanto desde el condensador hacia abajo, hasta alcanzar el piso de alimentación, como desde la caldera hacia arriba, hasta llegar al mismo piso, utilizando alternativamente las relaciones de equilibrio y los balances de materia.

Se alcanza el resultado final cuando se llega a la composición del alimento con ambas series de cálculos. Rara vez se llega a exacta coincidencia, debido a la dificultad de partir de las condiciones correctas del destilado y residuo.

Por tanto habrá que establecer un cierto criterio sobre el grado de aproximación al que debe llegarse.

Entre estos métodos están:

— El de Lewis-Matheson.
— El de Thiele-Geddes.

Finalmente se tratará el método basado en la solución del sistema de ecuaciones formado por los balances de materia y las relaciones de equilibrio debidamente linealizadas, que no implica cálculos piso a piso, y que Amundson y Pontinen proponen.

15.5.1. Método de Lewis-Matheson

Datos:

— Variables de diseño fijas: A; z_{iA}; T_A; P_A; P_n, P_m...

— Variables de diseño libres: $\frac{r_{cl}}{d_{cl}}$; $\frac{r_{cp}}{d_{cp}}$; $\frac{L_D}{D}$; $a_{\text{óptimo}}$.

— Razones de equilibrio: $K_i = K_i(T)$ para cada P.

Etapas de cálculo:

1) Mediante el método estimativo de Geddes se determinan las siguientes variables:

$$d_{cl} \;;\; d_{cp} \;;\; d_{i,} \;;\; D \;;\; z_{clD} \;;\; z_{cpD} \;;\; z_{iD}$$
$$r_{cl} \;;\; r_{cp} \;;\; r_{i,} \;;\; R \;;\; x_{clR} \;;\; x_{cpR} \;;\; x_{iR}$$

donde:

d_{cl} = Caudal molar de componente clave ligero en la corriente destilado.
d_{cp} = Caudal molar de componente clave pesado, en la corriente destilado.
d_i = Caudal molar de componente i, en la corriente destilado.
D = Caudal molar de la corriente destilado.
z_{clD} = Fracción molar del componente clave ligero en la corriente destilado.
z_{cpD} = Fracción molar del componente clave pesado en la corriente destilado.
z_{iD} = Fracción molar del componente i, en la corriente destilado.
r_{cl} = Caudal molar del componente clave ligero en la corriente residuo.
r_{cp} = Caudal molar del componente clave pesado en la corriente residuo.
r_i = Caudal molar del componente i, en la corriente residuo.
R = Caudal molar de la corriente residuo.
x_{clR} = Fracción molar del componente clave ligero en la corriente residuo.
x_{cpR} = Fracción molar del componente clave pesado en la corriente residuo.
$x_{i,R}$ = Fracción molar del componente i, en la corriente residuo.

2) A partir de $\frac{L_D}{D}$ (dato inicial) y D (estimado) se calculan:

$$\left(\frac{L_D}{D}\right)D = L_D \quad \Rightarrow \quad L_n \cong L_D$$

$$V_{M+N} = D + L_D \quad \Rightarrow \quad V_n \cong V_{M+N}$$

3) Mediante los datos de equilibrio, a partir de las composiciones de destilado z_{iD} y residuo x_{iR} estimadas en 1) y sus temperaturas de rocío y burbuja, se calculan x'_{iD}; y'_{iD}.

$$K_i, \quad z_{iD}, \quad x_{iR} \quad \Rightarrow \quad x'_{iD}, \quad y'_{iD}$$

corrigiéndose, si fuera necesario:

$$T_D \quad ; \quad T_R \quad ; \quad x_{iD} = \frac{x'_{iD}}{\sum_i x'_{iD}} \quad ; \quad y_{iR} = \frac{y'_{iR}}{\sum_i y'_{iR}}$$

Si el condensador fuera parcial:

$$K_{iD} = \frac{y_{iD}}{x_{iD}} \quad \text{y} \quad T_D = \text{temperatura de rocío}$$

Si el condensador fuera total:

$$z_{iD} = x_{iD} \quad \text{y} \quad T_B = \text{temperatura de burbuja}$$

El reflujo debe retornar a la columna a la temperatura T_D.

Caldera parcial:

$$K_{iR} = \frac{y_{iR}}{x_{iR}} \quad \text{y} \quad T_R = \text{temperatura de burbuja}$$

4) La ecuación de balance de materia para el componente i, aplicada al piso $M + N$ sería:

$$y_{i,M+N} = \frac{L_D}{L_D + D} x_{iD} + \frac{D}{L_D + D} z_{iD} \qquad [15.5]$$

Se calcula $y_{i,M+N}$.

5) *Se calcula la temperatura de rocío del vapor de composición* $y_{i,M+N}$ y con $K_{i,M+N}$ a tal temperatura puede deducirse la composición del líquido en equilibrio T_{M+N} y $x'_{,M+N}$, corrigiéndose, si fuera necesario, la serie de fracciones molares si su suma difiere de la unidad.

$$x_{i,M+N} = \frac{x'_{i,M+N}}{\sum_i x'_{i,M+N}}$$

6) Se establece el valor de q que corresponde a la condición térmica del alimento.

Para ello se prevé la posibilidad de que pueda experimentar una descompresión acompañada de destilación súbita

Se estima la presión del piso de alimentación, P_a y como en 5), se calcula para ella, los valores:

$$T_B \;;\; T_R \;;\; T_S \;;\; y_S \;;\; x_S \;;\; (x_{cl}/x_{cp})_S$$

de la tabla que se esquematiza a continuación:

T_S	q_S	y_{cl}	y_{cp}	x_{cl}	x_{cp}	$(x_{cl}/x_{cp})_{q1} = S$
T_{AB}	1	0	0	x_{clA}	x_{cpA}	.
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
T_{AR}	0	.	.	.	.	.

Se repiten los pasos de cálculo 4) y 5) hasta llegar a dos pisos consecutivos cuyos líquidos tengan composiciones tales que las relaciones de fracciones molares de sus componentes clave (x_{cl}/x_{cp}) cumplan:

[13.80]: $q = 1$: $\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_A \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1}$

[13.81]: $0 < q < 1$: $\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{qA} \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1}$

[13.83]: $q = 0$: $\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{\text{Líquido en equilibrio con } A} \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1}$

En el segundo caso se toma, interpolando si es necesario, el valor $(x_{cl}/x_{cp})_{qA}$ de la tabla anterior que corresponda a una temperatura T_S aproximadamente coincidente con la del piso de alimentación T_a.

Se dispondrá así de:

$$T_{a+1} \;;\; x_{i,a+1} \;;\; l_{i,a+1} \;;\; \bar{y}_{ia} \;;\; \bar{v}_{ia}$$

7) Se inician los cálculos ascendentes desde la caldera:

— Conocidos ya por los pasos 1) y 3) los valores de:

$$R, \quad x_{iR}, \quad T_R \quad \text{e} \quad y_{iR}$$

se aplican las ecuaciones de balance de todos los componentes a la caldera;

$$y_{iR} = \frac{L_1}{L_1 - R} x_{i1} - \frac{R}{L_1 + R} x_{iR} \qquad [15.6]$$

La constancia de caudales:

$$L_1 = L_D + q_A \cong L_m$$

con lo que se tiene el caudal del líquido descendente en el sector de agotamiento. Por consiguiente,

$$L_1 - R \cong V_m \qquad [15.7]$$

Es decir, el caudal de vapor ascendente es constante en el sector de agotamiento.

De [15.6] y [15.7] $\Rightarrow$ x_{i1}

8) Se calcula:

Temperatura de burbuja del líquido de composición x_{i1} y con los valores correspondientes de K_i a tal temperatura se deduce y'_{i1}.

$$T_1 \quad \text{y} \quad K_{i1} \quad \Rightarrow \quad y'_{i1}$$

Corrigiéndose, si fuera necesario:

$$y_{i1} = \frac{y'_{i1}}{\sum_i y'_{i1}}$$

9) Se repiten las etapas de cálculo 7) y 8) ascendiendo piso a piso hasta llegar a dos cuyos líquidos tengan unas razones de fracciones molares de los componentes claves (x_{cl}/x_{cp}) que cumplan, según las condiciones térmicas del alimento, algunas de las relaciones siguientes:

$q = 1$: $\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_A \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1}$

$0 < q < 1$: $\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{qA} \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1}$

$q = 0$: $\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{\text{Líquido en equilibrio con } A} \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1}$

Disponiéndose así de:

$$T_a \quad ; \quad y_{ia} \quad ; \quad v_{ia} \quad ; \quad \bar{x}_{i,a+1} \quad ; \quad \bar{l}_{i,a+1}$$

10) Los valores de los:

— Caudales individuales molares: d_i y r_i de la etapa 1.
— Caudales individuales molares: $l_{i,a+1}$ y $\bar{v}_{ia}$ de la etapa 6).
— Caudales individuales molares: v_{ia} y $\bar{l}_{i,a+1}$ de la etapa 9).

Juntamente con cualesquiera de las ecuaciones:

[13.84]: $$\frac{r_i}{d_i} = \frac{(\bar{v}_{ia}/d_i)}{(v_{ia} + a_{iV})/r_i}$$

[13.85]: $$\frac{r_i}{d_i} = \frac{(l_{i,a+1} + a_{iL})/d_i}{(\bar{l}_{i,a+1}/r_i)}$$

[13.86]: $$\frac{r_i}{d_i} = \frac{(l_{i,a+1}/d_i) + (a_{iL}/a_i)}{(v_{ia}/r_i) + (a_{iV}/d_i)}$$

permitirán calcular todas las razones de caudales molares individuales:

$$\frac{r_i}{d_i} \quad ; \quad \frac{r_{cl}}{d_{cl}} \quad \text{y} \quad \frac{r_{cp}}{d_{cp}}$$

11) Si la concordancia entre las razones:

$$\frac{r_{cl}}{d_{cl}} \quad \text{y} \quad \frac{r_{cp}}{d_{cp}}$$

calculadas en la etapa anterior y las correspondientes a las variables de diseño libres de partida es suficiente, habrá bastado este tanteo para llegar a resultados correctos.

De no ser así deberá procederse a un nuevo tanteo de la siguiente forma, si se utiliza el método de iteración.

12) Mediante la Ecuación [13.13]:

$$d_i = \frac{a_i}{1 + \dfrac{r_i}{d_i}}$$

— Las razones $\left(\dfrac{r_i}{d_i}\right)$ de la etapa anterior y

— Las correspondientes a los componentes clave,

se calculan todos los caudales molares individuales:

$$d_i$$

y con ellos:

$$\frac{r_i}{d_i} d_i = r_i$$

Las Ecuaciones [13.6] y [13.7]

$$[13.6]: \quad y_{iR} = \frac{L_1}{L_1 - R} x_{i1} - \frac{R}{L_1 - R} x_{iR}$$

$$[13.7]: \quad L_1 = L_D + qA = L_m$$

Permiten a su vez evaluar las composiciones del destilado y residuo:

$$z_{iD} \quad \text{y} \quad x_{iR}$$

Disponiéndose también por balance, de los caudales molares:

$$D \quad \text{y} \quad R$$

13) Se desarrollan de nuevo las etapas de cálculo 2) a 11) con lo que se terminará el segundo tanteo, que de no coincidir a la concordancia deseada, servirá de base al tercero, etc.

15.5.2. Método de Thiele-Geddes

Datos:

— Variables de diseño fijas: A; z_{iA}; T_A; P_A; P_n, P_m, ...

— Variables de diseño libres: D, L_D/D, N, M.

— Razones de equilibrio: $K_i = K_i(T)$ para cada P.

Se siguen las siguientes etapas de cálculo:

1) Se distribuyen aproximadamente los componentes del alimento entre las corrientes destilado y residuo, teniendo en cuenta que los caudales molares de las tres corrientes son datos del problema. De no tener información complementaria se supone:

$$\sum_{i \text{ volátiles}} a_i = \sum_i d_i = D$$

$$\sum_i^c a_i - \sum_{i \text{ volátiles}} a_i = \sum_i r_i = R$$

caudales individuales de los componentes más volátiles que conforman el destilado D. Los restantes conforman el residuo R.

2) Según que el condensador sea parcial o total se calculan:

— Temperatura de rocío o temperatura de burbuja de la corriente D estimada en 1. Como caldera parcial, se calcula:

— Temperatura de burbuja de la corriente R estimada en 1.

Se dispondrá así de las temperaturas extremas de la columna:

$$T_D \quad \text{y} \quad T_R$$

3) Se supone una distribución lineal de temperaturas a lo alto de la columna pudiéndose así calcular la diferencia de temperatura entre cada dos pisos sucesivos:

$$\Delta T = \frac{T_R - T_A}{M + N + 1} \qquad [15.8]$$

Sumando sucesivamente a la temperatura del condensador T_D, ΔT, se van obteniendo en primera aproximación, las temperaturas de todos los pisos:

$$T_n \quad , \quad T_a \quad , \quad T_m$$

Se establece el valor de q, que corresponde a la condición térmica del alimento.

Para ello si se prevé la posibilidad de que pueda experimentar una descompresión acompañada de destilación súbita. Se estima la presión del piso de alimentación, P_a, y del modo anteriormente indicado, para P_a, y la temperatura T_a, se determina q

$$P_a \quad \text{y} \quad T_a \quad \Rightarrow \quad q$$

4) Siendo datos D y L_D/D también lo es L_D.

Por consiguiente:

— Con los valores de D, L_D y q

teniendo en cuenta las ecuaciones:

$$[13.54]: \quad \bar{L}_{a+1} = L_{a+1} + qA$$

y

$$[13.55]: \quad \bar{V}_a = V_a + (1 - q)A$$

los caudales molares constantes de ambas fases en los dos sectores de la columna, serán:

$$V_n = L_D + D \qquad [15.9]$$

$$L_n = L_D \qquad [15.10]$$

$$V_m = V_n - (1 - q)A \qquad [15.11]$$

$$L_m = L_n + qA \qquad [15.12]$$

5) Con las temperaturas de todos los pisos, estimadas en 3) y las razones de reflujo internas, L/V, constantes en cada sector, evaluadas en 4). Se calculan:

— Los factores de absorción A_i, de todos los componentes en cada piso del sector de enriquecimiento y

— Los factores de desabsorción, S_i, de todos los componentes en cada piso del sector de agotamiento:

$$A_{i,n} = \frac{L_n/V_n}{K_{in}} \qquad [15.13]$$

$$S_{i,m} = \frac{L_{im}}{L_m/V_m} \qquad [15.14]$$

6) La Ecuación [13.25a] deducida para el piso $M + N$, tiene por expresión:

[13.25a]: $$\frac{v_{i,M+N}}{d_i} = \frac{l_{i,D}}{d_i} + 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{v_{i,M+N}}{d_i} = \frac{l_{i,D}}{d_i} + 1 \qquad [15.15]$$

Según [13.8a], si el condensador es parcial:

[13.8a]: $$l_{ip} = A_{i,p} v_{ip} \quad \Rightarrow \quad \frac{l_{i,D}}{d_i} = A_{iD} \qquad [15.16]$$

Y si el condensador es total:

$$\frac{l_{i,D}}{d_i} = \frac{L_D}{D} \qquad [15.17]$$

Por consiguiente de [13.15] y [13.16] o [13.17]:

$$[13.15]: \quad M_D = \mathcal{H}_D + \frac{q_D}{D}$$

$$[13.16]: \quad \frac{D}{R} = \frac{\mathcal{H}_A - M_R}{M_D - \mathcal{H}_A}$$

o

$$[13.17]: \quad \bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = (D + L_D) - L_D = D$$

Se deduce:

$$\frac{v_{i,M+N}}{d_i}$$

7) Aplicando las Ecuaciones [13.25] y [13.26] al piso $M + N - 1$:

$$[13.25]: \quad \frac{v_{in}}{d_i} = \frac{l_{i,n+1}}{d_i} + 1$$

$$[13.26]: \quad \frac{v_{in}}{d_i} = A_{i,n+1}\frac{v_{i,n+1}}{d_i} + 1$$

Se tendrá:

$$\frac{v_{i,M+N-1}}{d_i} = \frac{l_{i,M+N}}{d_i} + 1 = A_{i,M+N}\frac{v_{i,M+N}}{d_i} + 1 \qquad [15.18]$$

Ecuaciones con las que, sustituyendo en ellas el valor de la razón $v_{i,M+N}/d_i$, evaluada en el paso anterior, pueden calcularse las dos razones de caudales individuales:

$$\frac{l_{i,M+N}}{d_i} \quad \text{y} \quad \frac{v_{i,M+N-1}}{d_i}$$

8) Se repite el paso 7) descendiendo piso a piso hasta llegar al $a + 1$, para el que se tendrá:

$$\frac{l_{i,a+1}}{d_i} \quad \text{y} \quad \frac{\bar{v}_{ia}}{d_i}$$

9) La Ecuación [13.44 a] aplicable al piso 1:

$$[13.44a]: \quad \frac{l_{i1}}{r_i} = S_{iR} + 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{l_{i1}}{r_i} = S_{ir} + 1 \qquad [15.19]$$

permite evaluar la razón:

$$\frac{l_{i1}}{r_i}$$

10) Aplicando las Ecuaciones [13.43] y [13.44] al piso 2:

$$[13.43]: \quad \frac{l_{i,m+1}}{r_i} = \frac{v_{im}}{r_i} + 1$$

$$[13.44]: \quad \frac{l_{i,m+1}}{r_i} = S_{im}\frac{l_{im}}{r_i} + 1$$

se tendrá:

$$\frac{l_{i2}}{r_i} = \frac{v_{i1}}{r_i} + 1 = S_{i1}\frac{l_{i1}}{r_i} + 1 \qquad [15.20]$$

Ecuaciones con las que, sustituyendo en ellas el valor de la razón l_{i1}/r_i, evaluada en el paso anterior, pueden calcularse las razones de caudales individuales:

$$\frac{v_{i1}}{r_i} \quad \text{y} \quad \frac{l_{i2}}{r_i}$$

11) Se repite el paso 10) ascendiendo piso a piso hasta llegar al piso a, para el que se tendrá:

$$\frac{v_{ia}}{r_i} \quad \text{y} \quad \frac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i}$$

12) Los valores de las razones de caudales molares individuales encontrados en los pasos de cálculo 8) y 11) y cualquiera de las ecuaciones:

$$[13.84]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\dfrac{\bar{v}_{ia}}{d_i}\right)}{\left(\dfrac{v_{ia} + a_{iV}}{r_i}\right)} = \frac{\left(\dfrac{\bar{v}_{ia}}{d_i}\right)}{\left(\dfrac{v_{ia}}{r_i} + \dfrac{a_{ir}}{r_i}\right)}$$

$$[13.85]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\dfrac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{d_i}\right)}{\left(\dfrac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i}\right)} = \frac{\dfrac{l_{i,a+1}}{d_i} + \dfrac{a_{iL}}{a_i}}{\left(\dfrac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i}\right)}$$

$$[13.86]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\dfrac{l_{i,a+1}}{d_i} + \dfrac{a_{iL}}{a_i}}{\dfrac{v_{ia}}{r_i} + \dfrac{a_{iV}}{a_i}}$$

permiten evaluar todas las razones de los componentes individuales:

$$\frac{r_i}{d_i}$$

Con todos los datos encontrados en los distintos pasos de cálculo, también podrían utilizarse las ecuaciones:

$$[13.87]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\Phi_{M+1,D}(A_i) - \dfrac{a_{iV}}{a_i}\right)}{\left(\dfrac{v_{ia}}{r_i} + \dfrac{a_{iV}}{a_i}\right)}$$

$$[13.88]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\dfrac{l_{i,a+1}}{d_i} + \dfrac{a_{iL}}{a_i}\right)}{\left(\Phi_{M,R}(S_i) + \dfrac{a_{iL}}{a_i}\right)}$$

$$[13.89]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\Phi_{M+1,D}(A_i) - 1)}{\left(\Phi_{M,R}(S_i) - \dfrac{a_{iL}}{r_i}\right)}$$

para evaluar las razones indicadas:

$$\frac{r_i}{d_i}$$

13) Mediante:

— La Ecuación [13.13]: $d_i = \dfrac{a_i}{1 + r_i/d_i}$

— Y las razones $\dfrac{r_i}{d_i}$ del paso anterior, se calculan todos los caudales molares individuales d_i y con ellos y las razones $\dfrac{r_i}{d_i}$: $d_i \dfrac{r_i}{d_i} = r_i$

14) Se comprueba si la suma de los caudales molares individuales d_i, iguala al caudal de destilado D, dato del problema.

De ser así, habría bastado este tanteo para llegar al resultado correcto.

En otro caso debe procederse a nuevo tanteo del modo siguiente si se utiliza el método de iteración.

15) Recordamos las ecuaciones:

$$[13.6]: \quad y_{iR} = \frac{L_1}{L_1 - R} x_{i1} - \frac{R}{L_1 - R} x_{iR}$$

y

$$[13.7]: \quad L_1 = L_D + qA \cong L_m$$

y a partir de las razones de los caudales molares individuales en ambas fases en los distintos pisos, pasos 7) y 10), etc.

Y los valores de los caudales individuales d_i y r_i del paso 13) se calculan:

— Las composiciones de las fases en todos los pisos mediante las expresiones siguientes:

$$x_{in} = \frac{\left(\dfrac{l_{in}}{d_i}\right) d_i}{\sum_{i=1}^{c} \left(\dfrac{l_{in}}{d_i}\right) d_i} \qquad [15.21]$$

$$y_{in} = \frac{\left(\dfrac{v_{in}}{d_i}\right) d_i}{\sum_{i=1}^{c} \left(\dfrac{v_{in}}{d_i}\right) d_i} \qquad [15.22]$$

$$x_{im} = \frac{\left(\frac{l_{im}}{r_i}\right) r_i}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right) r_i} \qquad [15.23]$$

$$y_{im} = \frac{\left(\frac{v_{im}}{r_i}\right) r_i}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right) r_i} \qquad [15.24]$$

16) Mediante las temperaturas de burbuja de los líquidos en cada piso o las de rocío de sus vapores, cuyas composiciones se encontraron en el paso anterior, se llega a una nueva distribución de temperaturas:

$$T_D \quad , \quad T_n \quad , \quad T_m \quad , \quad T_R$$

17) Con la misma distribución de temperaturas del paso anterior, se desarrollan de nuevo los pasos 4) a 14) con lo que se determinará el segundo tanteo, que de no conducir a la concordancia deseada, será base del tercero, etc.

15.5.3. Método de Amundson y Pontinen

Los datos son los mismos que los de Thiele-Geddes:

— Variables de diseño fijas: A; z_{iA}; T_A, P_A, P_n, P_m.
— Variables de diseño libres: D; L_D/D; N; M.
— Razones de equilibrio: $K_i = K_i\,(T)$, para cada P.

Se siguen los siguientes pasos:

1) El mismo que el de Thiele-Geddes.

Se distribuyen aproximadamente los componentes del alimento entre las corrientes destilado y residuo, teniendo en cuenta que los caudales molares de las tres corrientes, son datos del problema.

De no tener información complementaria se supone:

$$\sum_{i,\ \text{volátiles}} a_i = \sum_i d_i = D$$

$$\sum_{i}^{c} a_i - \sum_{i,\ \text{volátiles}} a_i = \sum_i r_i = R$$

Los caudales individuales de los componentes más volátiles conforman el destilado D. Los restantes componentes conforman el residuo R.

2) El mismo que el de Thiele-Geddes.

Según que el condensador sea parcial, o, total, se calculan:

— Temperatura de rocío, o
— Temperatura de burbuja

de la corriente, D, estimada en 1).

Como caldera parcial se calcula:

— Temperatura de burbuja de la corriente, R, estimada en 1.

Se dispondrá así de las temperaturas extremas de la columna T_D y T_R.

3) El mismo que el de Thiele-Geddes.

— Se supone una distribución lineal de temperaturas a lo alto de la columna, pudiéndose así calcular la diferencia de temperaturas entre cada dos pisos sucesivos:

$$\Delta T = \frac{T_R - T_D}{M + N + 1}$$

— Sumando sucesivamente a la temperatura del condensador, T_D, ΔT, se van obteniendo en primera aproximación, las temperaturas de todos los pisos:

$$T_n \quad , \quad T_R \quad , \quad T_m$$

— Se establece el valor de q, que corresponde a la condición térmica del alimento.

Para ello si se prevé la posibilidad de que pueda experimentar una descompresión acompañada de destilación súbita, se estima:

La presión del piso de alimentación, P_a.

Y para P_a y T_a, se determina: q

$$P_a \quad \text{y} \quad T_a \quad \Rightarrow \quad q$$

4) El mismo que el de Thiele-Geddes.

Siendo datos D y L_D/D:

$$D \frac{L_D}{D} = L_D$$

Así, con los valores de D, L_D y q, teniendo en cuenta las ecuaciones:

$$[13.54]: \quad \bar{L}_{a+1} = L_{a+1} + qA$$

y

$$[13.55]: \quad \bar{V}_a = V_a + (1 - q)A$$

los caudales molares, constantes de ambas fases en los dos sectores de la columna serán:

$$V_n + L_D + D \qquad [15.9]$$

$$L_n = L_D \qquad [15.10]$$

$$V_m = V_n - (1 - q)A \qquad [15.11]$$

$$L_m = L_n + qA \qquad [15.12]$$

5) El mismo que el de Thiele-Geddes.

Disponemos aquí:

— Temperaturas de todos los pisos, estimadas en 3.

— Razones de reflujo internas, L/V, constantes en cada sector evaluadas en 4).

Por lo que podemos calcular:

— Los factores de absorción A_i, de todos los componentes en cada piso del sector de enriquecimiento.
— Los factores de desabsorción, S_i, de todos los componentes en cada piso del sector de agotamiento.

$$A_{in} = \frac{L_n/V_n}{K_{in}} \qquad [15.13]$$

$$S_{im} = \frac{K_{im}}{L_m/V_m} \qquad [15.14]$$

6) El sistema de ecuaciones que resulta de aplicar las Ecuaciones [13.26], a todos los pisos del sector de enriquecimiento:

$$[13.26]: \quad \frac{v_{in}}{d_i} = A_{i,n+1}\frac{v_{i,n+1}}{d_i} + 1$$

$$[13.26a]: \quad \frac{v_{i,M+N}}{d_i} = A_{iD} + 1$$

Podrá expresarse así:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -A_{i,M+N} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -A_{i,M+N-1} & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -A_{i,M+N-2} & \cdot & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -A_{i,M+N} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_{i,M+N}/d_i \\ v_{i,M+N-1}/d_i \\ v_{i,M+N-2}/d_i \\ v_{i,M+N-3}/d_i \\ \cdots \\ \cdots \\ \cdots \\ \bar{v}_{ia}/d_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (A_{iD}+1)^* \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ \cdots \\ \cdots \\ \cdots \\ 1 \end{bmatrix} \qquad [15.25]$$

* Si el condensador fuera total $(L_D/D + 1)$.
O, abreviadamente:

$$[A_i][v_i/d_i] = [C_{in}] \qquad [15.25a]$$

7) Análogamente, el sistema de ecuaciones que resulta de aplicar las Ecuaciones [13.44] a los pisos 1, a $M - 1$, y la [13.72] al piso de alimentación podrá expresarse como producto de matrices:

$$[13.44]: \quad \frac{l_{i,m+1}}{r_i} = S_{im}\frac{l_{im}}{r_i} + 1$$

$$[13.72]: \quad \frac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{r_i} = S_{ia}\frac{l_{ia}}{r_i} + 1$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -S_{i1} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -S_{i2} & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -S_{i3} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -S_{i4} & 0 \\ . & . & . & . & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -S_{ia} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_{i1}/r_i \\ l_{i2}/r_i \\ l_{i3}/r_i \\ l_{i4}/r_i \\ l_{i5}/r_i \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ (\bar{l}_{i,a+1} + a_{iL})/r_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (S_{iR}+1) \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ 1 \end{bmatrix} \qquad [15.26]$$

Abreviadamente:

$$[S_i]\left[\frac{l_i}{r_i}\right] = [c_{iM}] \qquad [15.26a]$$

8) Puesto que las soluciones de los sistemas de Ecuaciones [15.25] y [15.26] son respectivamente:

$$[15.25] \rightarrow \qquad [A_1^{-1}][A_i]\left[\frac{v_i}{d_i}\right] = [A_1^{-1}][C_{in}] \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \left[\frac{v_i}{d_i}\right] = [A_i^{-1}][C_{in}] \qquad [15.27]$$

$$[15.26] \rightarrow \qquad [S_i^{-1}][S_i]\left[\frac{l_i}{r_i}\right] = [S_i^{-1}][C_{im}] \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \left[\frac{l_i}{r_i}\right] = [S_i^{-1}][C_{im}] \qquad [15.28]$$

donde:

$[A_1^{-1}]$ y $[S_i^{-1}]$ = Son las matrices inversas.

Nótese que se dispondrá de tantas parejas de Ecuaciones [15.25] y [15.26] como componentes.

Recuérdese:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -a & 1 & 0 & 0 & 0 \\ ab & -b & 1 & 0 & 0 \\ -abc & bc & -c & 1 & 0 \\ abcd & -bcd & cd & -d & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

9) Resolviendo todas las parejas de matrices [15.25] y [15.26], correspondientes a todos los componentes y con auxilio de las ecuaciones:

$$[15.25]: \quad \frac{v_{in}}{d_i} = \frac{l_{i,m+1}}{d_i} + 1$$

$$[15.43]: \quad \frac{l_{i,m+1}}{r_i} = \frac{v_{im}}{r_i} + 1$$

se dispondrá de las razones:

$$\frac{v_{in}}{d_i} \quad , \quad \frac{l_{in}}{d_i} \quad , \quad \frac{l_{im}}{r_i} \quad , \quad \frac{v_{im}}{r_i}$$

10) A partir de las razones del paso anterior, cualesquiera de las ecuaciones:

$$[13.84]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\frac{\bar{v}_{ia}}{d_i}\right)}{\left(\frac{v_{ia} + a_{iV}}{r_i}\right)} = \frac{\left(\frac{\bar{v}_{ia}}{d_i}\right)}{\left(\frac{v_{ia}}{r_i} + \frac{a_{ir}}{r_i}\right)}$$

$$[13.85]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\frac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{d_i}\right)}{\left(\frac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i}\right)} = \frac{\frac{l_{i,a+1}}{d_i} + \frac{a_{iL}}{a_i}}{\left(\frac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i}\right)}$$

$$[13.86]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\frac{l_{i,a+1}}{d_i} + \frac{a_{iL}}{a_i}}{\frac{v_{ia}}{r_i} + \frac{a_{iV}}{a_i}}$$

$$[13.87]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\Phi_{M+1,D}(A_i) - \frac{a_{iV}}{a_i}\right)}{\left(\frac{v_{ia}}{r_i} + \frac{a_{iV}}{a_i}\right)}$$

$$[13.88]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\frac{l_{i,a+1}}{d_i} + \frac{a_{iL}}{a_i}\right)}{\left(\Phi_{M,R}(S_i) + \frac{a_{iL}}{a_i}\right)}$$

$$[13.89]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{(\Phi_{M+1,D}(A_i) - 1)}{\left(\Phi_{M,R}(S_i) - \frac{a_{iL}}{r_i}\right)}$$

Permiten evaluar las razones $\frac{r_i}{d_i}$ de todos los componentes.

11) Teniendo en cuenta:

— La Ecuación [13.13]: $d_i = \dfrac{a_i}{1 + r_i/d_i}$

— Y las razones $\frac{r_i}{d_i}$ de la etapa anterior, se calculan todos los caudales molares individuales d_i y con ellos y las razones $\frac{r_i}{d_i}$: r_i

12) De no haber concordancia entre D y $\sum_i d_i$, se llega al perfil de temperaturas para el nuevo tanteo, calculando las composiciones en cada piso mediante las Ecuaciones [15.21] a [15.24] y evaluando las temperaturas de rocío de los vapores o las de burbuja de los líquidos.

15.6. Métodos de convergencia

Los correspondientes a los de ajuste de los valores de las variables de estado encontrados en un tanteo, para que utilizados en el siguiente, conduzcan a una serie de nuevos valores mas próximos a los correctos que los primitivos.

15.6.1. Método θ

Aplicable a una columna convencional tanto con el método de Lewis-Matheson, como con el de Thiele-Geddes.

En los dos métodos, cada tanteo finaliza como el cálculo de r_i/d_i que sirven de base mediante la Ecuación [13.13].

Para llegar a los nuevos valores de d_i y r_i del nuevo tanteo, y así sucesivamente hasta que se cumplan las condiciones:

$$\sum d_i = D$$

$$\sum r_i = R$$

Se define el factor de corrección θ del modo siguiente:

$$\left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{corregido}} = \theta\left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{calculado}} \qquad [15.29]$$

Expresión en que la Ecuación [13.13] proporciona los valores corregidos de d_i y r_i, a utilizar en el próximo tanteo.

$$[d_i]_{\text{corregido}} = \frac{a_i}{1 + \theta(r_i/d_i)_{\text{calculado}}} \qquad [15.30]$$

y de las expresiones [15.29] y [15.30]:

$$[r_i]_{\text{corregido}} = \theta\left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{calculado}} [d_i]_{\text{corregido}} \qquad [15.31]$$

El cálculo de θ, de [15.30] y [15.31] se lleva a cabo de la forma siguiente:

— Puesto que se debe cumplir siempre la condición:

$$D = \sum_{i=1}^{c} [d_i]_{\text{corregido}} \qquad [15.32]$$

De las relaciones:

$$[15.30]: \quad [d_i]_{\text{corregido}} = \frac{a_i}{1 + \theta(r_i/d_i)_{\text{calculado}}}$$

$$[15.32]: \quad D = \sum_{i=1}^{c} [d_i]_{\text{corregido}}$$

se deduce:

$$D = \sum_{i=1}^{c} \frac{a_i}{1 + \theta(r_i/d_i)_{\text{calculado}}} \qquad [15.33]$$

Ecuación que permite el cálculo de θ, aplicando algún método de tanteos, por ejemplo, el de Newton.

$$g(\theta) = \sum_{i=1}^{c} \frac{a_i}{1 + \theta(r_i/d_i)_{\text{calculado}}} - D = 0 \qquad [15.34]$$

Teniendo en cuenta que para los sucesivos tanteos:

$$\theta_{n+1} = \theta_n - \frac{g(\theta_n)}{g'(\theta_n)} \qquad [15.35]$$

y que de [15.34] se deduce:

$$g'(\theta) = -\sum_{i=1}^{c} \frac{(r_i/d_i)_{\text{calculado}}\, a_i}{[1 + \theta(r_i/d_i)_{\text{calculado}}]^2} = 0 \qquad [15.36]$$

Debiendo de partirse en los tanteos de $\theta = 0$, para obtener la raíz positiva de θ, puesto que $g(\theta) > 0$, y la función disminuye al crecer θ.

15.6.2. Aplicación del método θ de convergencia al de cálculo de Thiele-Geddes

Etapas 1) a 6) sin modificar.

7) Si a partir de las razones de caudales individuales molares calculados en esta etapa se consideran los términos:

$$\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} \quad ; \quad \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}$$

$$\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}} \quad ; \quad \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}$$

Indudablemente, éstos se encuentran relacionados con los caudales molares:

$$L_n \quad , \quad V_n \quad , \quad V_m \quad \text{y} \quad L_m$$

respectivamente, pero no tienen por que ser iguales a los mismos, puesto que las condiciones impuestas a

$$(d_i)_{\text{corregido}} \quad \text{y} \quad (r_i)_{\text{corregido}}$$

ecuaciones [15.30], [15.31] y [15.32], no implican tal igualdad.

Para establecer la relación entre tales términos y los caudales, se definen los factores τ y σ:

$$(l_{in})_{\text{corregido}} = \tau_n \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.37]$$

$$(v_{in})_{\text{corregido}} = \sigma_n \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.38]$$

$$(v_{im})_{\text{corregido}} = \sigma_n \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.39]$$

$$(l_{im})_{\text{corregido}} = \tau_m \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.40]$$

Suponiendo factores idénticos τ y σ para todos los componentes en cada piso. Aplicadas estas expresiones a todos ellos y sumadas, se tiene:

$$L_n = \tau_n \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.41]$$

$$V_n = \sigma_n \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.42]$$

$$V_m = \sigma_m \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.43]$$

$$l_m = \tau_m \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.44]$$

Recordando las relaciones:

$$[13.6]: \quad y_{i,p} = \frac{v_{i,p}}{V_p} = \frac{v_{i,p}}{\sum_i v_{i,p}}$$

y

$$[13.7]: \quad x_{i,p} = \frac{l_{i,p}}{L_p} = \frac{l_{i,p}}{\sum_i l_{i,p}}$$

de las cuatro parejas de ecuaciones:

$$[15.37]: \quad (l_{in})_{\text{corregido}} = \tau_n \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}$$

y

$$[15.41]: \quad L_n = \tau_n \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}$$

$$[15.38]: \quad (v_{in})_{\text{corregido}} = \sigma_n \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}$$

y

$$[15.42]: \quad V_n = \sigma_n \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}$$

$$[15.39]: \quad (v_{im})_{\text{corregido}} = \sigma_m \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}$$

y

$$[15.43]: \quad V_m = \sigma_m \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}$$

$$[15.40]: \quad (l_{im})_{\text{corregido}} = \tau_m \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}$$

y

$$[15.44]: \quad L_m = \tau_m \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}$$

Se deducen las siguientes expresiones de las fracciones molares:

$$(x_{in})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}} \qquad [15.45]$$

$$(y_{in})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}} \qquad [15.46]$$

$$(y_{im})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}} \qquad [15.47]$$

$$(x_{im})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}} \qquad [15.48]$$

Etapas 8) y 9) sin modificar.

10) Análoga a lo dicho en 7).

Etapas 11) a 14) sin modificar.

15) En este paso, se sustituyen las ecuaciones: [15.21], [15.22], [15.23] y [15.24] por las [15.45], [15.46], [15.47] y [15.48], respectivamente.

$$[15.21]: \quad x_{in} = \frac{\left(\frac{l_{in}}{d_i}\right) d_i}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right) d_i} \quad \Rightarrow \quad [15.45]: \quad (x_{in})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}$$

$$[15.22]: \quad y_{in} = \frac{\left(\frac{v_{in}}{d_i}\right) d_i}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right) d_i} \quad \Rightarrow \quad [15.46]: \quad (y_{in})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}$$

$$[15.23]: \quad x_{im} = \frac{\left(\frac{l_{im}}{r_i}\right) r_i}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right) r_i} \quad \Rightarrow \quad [15.47]: \quad (x_{im})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}$$

$$[15.24]: \quad y_{im} = \frac{\left(\frac{v_{im}}{r_i}\right) r_i}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right) d_i} \quad \Rightarrow \quad [15.48]: \quad (y_{im})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}$$

En efecto, a continuación se demuestra que el método corrige en el debido sentido, favoreciendo la convergencia:

Para los valores constantes de L/V, en los dos sectores de la columna dada la proporcionalidad entre (A_i y S_i) y la temperatura, inversa en el primer caso y directa en el segundo, la ecuación:

$$[13.89]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{(\Phi_{M+1,D}(A_i) - 1)}{\left(\Phi_{M,R}(S_i) - \frac{a_{iL}}{r_i}\right)}$$

indica que la razón $\frac{r_i}{d_i}$ disminuye al elevarse los perfiles promedios de temperatura en uno o en los dos sectores indicados.

Por consiguiente, de la Ecuación [13.13]:

$$[13.13]: \quad d_i = \frac{a_i}{1 + r_i/d_i}$$

Se deduce que los caudales molares d_i, aumentarán al hacerlo los perfiles promedios de temperaturas.

La Ecuación [15.34],

$$[15.34]: \quad g(\theta) = \sum_{i=1}^{c} \frac{a_i}{1 + \theta(r_i/d_i)_{\text{calculado}}} - D = 0$$

indica que θ será mayor o menor que la unidad según que $\sum_{i=1}^{c} d_i$ sea $>$ o $<$ que D.

Así pues, si en un cierto tanteo el perfil promedio de temperaturas a lo alto de la columna resulta demasiado elevado, los caudales d_i serán superiores a los verdaderos, y el factor $\theta > 1$.

Por el contrario, si dicho perfil de temperaturas resultó demasiado bajo, los caudales molares d_i, serán inferiores a los verdaderos y el factor $\theta < 1$.

La Ecuación [15.30]:

$$[d_i]_{\text{corregido}} = \frac{a_i}{1 + \theta(r_i/d_i)_{\text{calculado}}} \qquad [15.30]$$

aplicada a los componentes mas y menos volátiles, se simplifica normalmente a:

$$(d_i)_{\text{corregido (muy volátiles)}} \cong a_i \quad ; \quad [d_i]_{\text{corregido (muy fijo)}} \cong \frac{a_i}{\theta(r_i/d_i)_{\text{calculado}}} \qquad [15.49]$$

Por tanto, teniendo presentes las expresiones de las fracciones molares de los distintos componentes en ambas fases, tanto en el método de iteración:

$$[15.21]: \quad x_{in} = \frac{\left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)d_i}{\sum_{i=1}^{c}\left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)d_i}$$

$$[15.22]: \quad y_{in} = \frac{\left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)d_i}{\sum_{i=1}^{c}\left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)d_i}$$

$$[15.23]: \quad x_{im} = \frac{\left(\frac{l_{im}}{r_i}\right) r_i}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right) r_i}$$

$$[15.24]: \quad y_{im} = \frac{\left(\frac{v_{im}}{r_i}\right) r_i}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right) r_i}$$

Como en el método θ:

$$[15.45]: \quad (x_{in})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}$$

$$[15.46]: \quad (y_{in})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}$$

$$[15.47]: \quad (x_{im})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}$$

$$[15.48]: \quad (y_{im})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}$$

Si en un determinado tanteo el perfil promedio de temperaturas resultó demasiado elevado ($\theta > 1$), los caudales molares corregidos de los componentes más fijos:

$$(d_i)_{\text{corregido (muy volátiles)}} \cong a_i \quad ; \quad [d_i]_{\text{corregido (muy fijo)}} \cong \frac{a_i}{\theta (r_i/d_i)_{\text{calculado}}} \qquad [15.49]$$

serán más pequeños y por consiguiente, también lo serán sus fracciones molares, en el caso del método θ, es decir, las temperaturas de equilibrio calculadas a partir de las mismas resultarán más bajas que por el método de iteración.

Por el contrario, cuando el perfil promedio de temperaturas en un determinado tanteo resulte demasiado bajo, ($\theta < 1$), los caudales corregidos de los componentes más fijos, condición [15.49], resultarán mayores, y también sus fracciones molares con el método θ, conduciendo a temperaturas de equilibrios superiores a las que hubieran resultado por el método de iteración.

15.6.3. Aplicación del método de convergencia θ al de cálculo de Lewis-Matheson

Pasos 1) al 9) Los mismos.

11) Lyster *y col.* aplican a las razones $(r_i/d_i)_{\text{calculado}}$, el método θ, ecuaciones:

$$[15.29]: \quad \left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{corregido}} = \theta\left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{calculado}}$$

$$[15.34]: \quad g(\theta) = \sum_{i=1}^{c} \frac{a_i}{1 + \theta(r_i/d_i)_{\text{calculado}}} - D = 0$$

$$[15.35]: \quad \theta_{n+1} = \theta_n - \frac{g(\theta_n)}{g'(\theta_n)}$$

y

$$[15.36]: \quad g'(\theta) = -\sum_{i=1}^{c} \frac{(r_i/d_i)_{\text{calculado}} a_i}{[1 + \theta(r_i/d_i)_{\text{calculado}}]^2} = 0$$

Calculando mediante las ecuaciones:

$$[15.30]: \quad [d_i]_{\text{corregido}} = \frac{a_i}{1 + \theta(r_i/d_i)_{\text{calculado}}}$$

y

$$[15.31]: \quad [r_i]_{\text{corregido}} = \theta\left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{calculado}} [d_i]_{\text{corregido}}$$

los nuevos valores:

$$[d_i]_{\text{corregido}} \quad \text{y} \quad [r_i]_{\text{corregido}}$$

para el nuevo tanteo explicado en las etapas 12) y 13) del método.

Peizer, calcula las razones (r_i/d_i) del paso 10) del método, no por las ecuaciones:

$$[15.84]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\dfrac{\bar{v}_{ia}}{d_i}\right)}{\left(\dfrac{v_{ia} + a_{iV}}{r_i}\right)} = \frac{\left(\dfrac{\bar{v}_{ia}}{d_i}\right)}{\left(\dfrac{v_{ia}}{r_i} + \dfrac{a_{ir}}{r_i}\right)}$$

$$[15.85]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\dfrac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{d_i}\right)}{\left(\dfrac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i}\right)} = \frac{\dfrac{l_{i,a+1}}{d_i} + \dfrac{a_{iL}}{a_i}}{\left(\dfrac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i}\right)}$$

$$[15.86]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\dfrac{l_{i,a+1}}{d_i} + \dfrac{a_{iL}}{a_i}}{\dfrac{v_{ia}}{r_i} + \dfrac{a_{iV}}{a_i}}$$

Como allí se indicó, sino por la que resulta de multiplicar las Ecuaciones [13.84] y [13.85].

$$\frac{r_i}{d_i} = \sqrt{\frac{\dfrac{\bar{v}_{ia}}{d_i}\dfrac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{d_i}}{\dfrac{v_{ia} + a_{iV}}{r_i}\dfrac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i}}} = \sqrt{\frac{\dfrac{\bar{v}_{ia}}{d_i}\dfrac{\bar{l}_{i,a+1}}{d_i}}{\dfrac{\bar{v}_{ia}}{r_i}\dfrac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i}}} \qquad [15.50]$$

Con estos valores de $(r_i/d_i)_{\text{calculado}}$, aplica el método θ, Ecuaciones [15.29], [15.34], [15.35] y [15.36], calculando los valores de d_i y r_i corregidos mediante las Ecuaciones [15.30] y [15.31], y desarrollando el nuevo tanteo como se explica en los pasos 12) y 13) del método.

15.6.4. Método de Bonner de concordancia en el centro

Aplicable sobre todo al método de Lewis-Matheson, fue desarrollado por Bonner. También conocido como *Mismatch*.

12) Los valores de d_i y r_i para un nuevo tanteo, previstos en esta etapa del método de Lewis-Matheson, se obtienen como sigue:

De la ecuación:

$$[13.47a]: \quad \frac{l_{ia}}{r_i} = \Phi_{M-1,R}(S_i) = \cdots = \Phi_{M-1,1}(S_i) + S_{i,R}\Pi_{M-1,1}(S_i)$$

Se deduce:

$$\frac{l_{ia}}{r_i} = \frac{L_a x_{ia}}{R x_{iR}} = \Phi_{M-1,R}(S_i) \quad \therefore \quad x_{i,a\uparrow} = x_{i,R}\frac{R}{L_a}\Phi_{M-1,R}(S_i) \qquad [15.51]$$

Indicando $x_{i,a\uparrow}$ que esta fracción molar se ha obtenido en los cálculos ascendentes desde la caldera.

Haciendo:

$$\frac{R}{L_a}\Phi_{M-1,R}(S_i) = \gamma_i(T_m, V_m, L_m) \qquad [15.52]$$

Se tiene:

$$x_{i,a\uparrow} = x_{i,R}\gamma_i(T_m, V_m, L_m) \qquad [15.53]$$

Diferenciando:

$$dx_{i,a\uparrow} = \gamma_i(T_m, V_m, L_m)\,dx_{i,R} + x_{iR}\,d\gamma_i(T_m, V_m, L_m) \qquad [15.54]$$

$$[15.53]: \quad \gamma_i(T_m, V_m, L_m) = \frac{x_{i,a\uparrow}}{x_{i,R}}$$

$$dx_{i,a\uparrow} = \frac{x_{i,a\uparrow}}{x_{i,R}}\,dx_{i,R} + x_{iR}\,d\gamma_i(T_m, V_m, L_m) \qquad [15.55]$$

$\frac{x_{i,a\uparrow}}{x_{i,R}}\, dx_{iR}$ = Indica cambio en la composición del líquido sobre el piso de alimentación.

$x_{iR}\, d\gamma_i(T_m, V_m, L_m)$ = Indica el efecto de una variación en γ_i, que implica los perfiles de temperatura y de razones de reflujo internas. De evaluación más difícil, y de menor importancia. Por lo que se desprecia.

De [15.55]:

$$\Delta x_{i,a\uparrow} = x_{i,a\uparrow \mathrm{II}} - x_{i,a\uparrow \mathrm{I}} = \frac{x_{i,a\uparrow}}{x_{i,R}}\, \Delta x_{i,R} \qquad [15.56]$$

I y II, dos tanteos consecutivos.

Paralelamente, de la ecuación:

$$[13.27]: \quad \frac{\bar{v}_{i,a}}{d_i} = \Phi_{M+1,D}(A_i)$$

teniendo en cuenta las ecuaciones:

$$[13.57a]: \quad \bar{v}_{ia} = v_{i,a} + a_{iv}$$

y

$$[13.8a]: \quad l_{ip} = A_{i,p} v_{i,p}$$

se llegaría a una expresión similar a la [15.56], para los cálculos descendentes desde el condensador:

$$\Delta x_{i,a\downarrow} = x_{i,a\downarrow \mathrm{II}} - x_{i,a\downarrow \mathrm{I}} = \frac{x_{i,a\downarrow \mathrm{I}}}{x_{i,D}}\, \Delta x_{i,D} \qquad [15.57]$$

Para llegar a la concordancia en el tanteo II, entre los cálculos ascendentes y descendentes, si la misma no se alcanzó en el tanteo I, se requerirá que:

$$x_{i,a\uparrow \mathrm{II}} = x_{i,a\downarrow \mathrm{II}} \qquad [15.58]$$

Restando miembro a miembro las Ecuaciones [15.56] y [15.57], puesto que deberá cumplirse:

$$\Delta d_i = -\Delta r_i$$

Se tendrá:

$$(x_{i,a\uparrow \mathrm{II}} - x_{i,a\uparrow \mathrm{I}}) - (x_{i,a\downarrow \mathrm{II}} - x_{i,a\downarrow \mathrm{I}}) = \frac{x_{i,a\uparrow \mathrm{I}}}{x_{i,R}}\, \Delta x_{i,R} - \frac{x_{i,a\downarrow \mathrm{I}}}{x_{i,D}}\, \Delta x_{i,D}$$

$$\therefore \quad x_{i,a\downarrow \mathrm{I}} - x_{i,a\uparrow \mathrm{I}} = \frac{x_{i,a\uparrow \mathrm{I}}}{x_{i,R}}\, \frac{\Delta r_i}{R} - \frac{x_{i,a\downarrow \mathrm{I}}}{x_{i,D}}\, \frac{\Delta d_i}{D}$$

(*Nota:* $r_i = R x_i \quad \therefore \quad \Delta r_i = R \Delta x_{i,R} \quad ; \quad d_i = D x_{i,D} \quad \therefore \quad \Delta d_i = D \Delta x_{i,D}$)

$$\therefore \quad x_{i,a\downarrow \mathrm{I}} - x_{i,a\uparrow \mathrm{I}} = \frac{x_{i,a\uparrow \mathrm{I}}}{r_i}\, \Delta r_i - \frac{x_{i,a\downarrow \mathrm{I}}}{d_i}\, \Delta d_i$$

$$\therefore \quad x_{i,a\downarrow \mathrm{I}} - x_{i,a\uparrow \mathrm{I}} = \frac{x_{i,a\uparrow \mathrm{I}}}{r_i}\,\Delta d_i - \frac{x_{i,a\downarrow \mathrm{I}}}{d_i}\,\Delta d_i$$

$$\therefore \quad x_{i,a\uparrow \mathrm{I}} - x_{i,a\downarrow \mathrm{I}} = \frac{x_{i,a\uparrow \mathrm{I}}}{r_i}\,\Delta d_i + \frac{x_{i,a\downarrow \mathrm{I}}}{d_i}\,\Delta d_i$$

$$\therefore \quad \Delta d_i = \frac{x_{i,a\uparrow} - x_{i,a\downarrow}}{\dfrac{x_{i,a\uparrow \mathrm{I}}}{r_i} + \dfrac{x_{i,a\downarrow \mathrm{I}}}{d_i}} \qquad [15.59]$$

Para el nuevo tanteo II, los valores de:

$$d_{i_{\mathrm{II}}} \quad \text{y} \quad r_{i_{\mathrm{II}}}$$

deberán ser:

$$d_{i_{\mathrm{II}}} = d_{i_{\mathrm{I}}} + \Delta d_i \qquad [15.60]$$

$$r_{i_{\mathrm{II}}} = r_{i_{\mathrm{I}}} - \Delta d_i \qquad [15.61]$$

Ball, propuso aplicar el método θ a la razón de los valores [15.60] y [15.61]:

$$\left(\frac{r_i}{d_i}\right)_{\text{corregido}} = \theta\left(\frac{r_{i_{\mathrm{II}}}}{d_{i_{\mathrm{II}}}}\right) \qquad [15.62]$$

Para acelerar la convergencia en tal caso, una vez calculado θ, mediante las Ecuaciones [15.34], [15.35] y [15.36], las Ecuaciones [15.30] y [15.31] conducirían a los valores definitivos de d_i y r_i previstos en la Etapa 12) del método de Lewis-Matheson para el nuevo tanteo.

15.6.5. Método de relajación

Se basa en el planteamiento de los balances de cada uno de los componentes en cada uno de los pisos que correspondería a régimen no estacionario para llegar a su solución correspondiente al régimen estacionario.

Así para un piso, P (que no es de alimentación, ni el condensador, ni la caldera), se tendrá:

$$\left[\int_t^{t+\Delta t} L_{p+1}x_{ip+1}\,dt + \int_t^{t+\Delta t} V_{p-1}y_{p-1}\,dt\right] - \left[\int_t^{t+\Delta t} V_p y_{ip}\,dt + \int_t^{t+\Delta t} L_p x_{ip}\,dt\right] =$$

$$= \int_t^{t+\Delta t} d(Z_p x_p) \qquad [15.63]$$

Siendo Z_p, la retención total de líquido en el piso P.

Recordando los teoremas de los valores medios de los cálculos integral y diferencial, la Ecuación [15.63] podrá expresarse:

$$[(L_{p+1}x_{i,p+1})_m + (V_{p-1}y_{i,p-1})_m] - [(V_p y_{ip})_m + (L_p x_{ip})_m] =$$

$$= Z_p\left(\frac{dx_{ip}}{dt}\right)_{t+\Delta t} + x_{ip}\left(\frac{dZ_p}{dt}\right)_{t+\varepsilon\Delta t} \quad \text{para} \quad 0 < \varepsilon < 1 \qquad [15.64]$$

cuando $\Delta t \to 0$, y suponiendo que la retención de líquido sobre los pisos no varía con el tiempo:

$$L_{p+1}x_{i,p+1} + V_{p-1}y_{i,p-1} - V_p y_{ip} - L_p x_{ip} = Z_p \frac{dx_{ip}}{dt} \qquad [15.65]$$

Si todas las composiciones y caudales molares son conocidas en todos los pisos de la columna, en un cierto tiempo t, la Ecuación [15.65] servirá para calcular dx_{ip}/dt en dicho momento y con ella poder calcular a su vez las composiciones que corresponden a cada piso en el instante $t + \Delta t$:

$$(x_{ip})_{t+\Delta t} \cong (x_{ip})_t + \Delta t\left(\frac{dx_{ip}}{dt}\right)_t \qquad [15.66]$$

— La Ecuación [15.65] aplicada al piso de alimentación deberá modificarse incluyendo en su primer miembro el sumando AZ_{ip}.
— Cuando se aplique al condensador se suprimirá el sumando $L_{p+1}\,x_{i,p+1}$.
— Al aplicarla a la caldera deberá suprimirse el sumando $V_{p-1}\,y_{i,p-1}$.

Tras estas advertencias, se comprende que las Ecuaciones [15.65] y [15.66], constituyen la base del método que se trata:

— Supuestas unas composiciones iniciales en cada piso, mediante [15.65] y [15.66] se calcularán las correspondientes después de transcurrido un Δt.
— Con las composiciones se calcularán las correspondientes temperaturas de burbuja (las temperaturas de los distintos pisos).
— Con las composiciones y las razones de equilibrio (a esas temperaturas) se determinarán las composiciones de los vapores.
— Estas nuevas composiciones de ambas fases constituirán los valores iniciales del segundo Δt.
— Se continúa hasta que las composiciones no varíen con el tiempo.

Ball, después de justificar la lentitud de convergencia de este método, propuso su modificación para acelerar la misma:

— Sustituyó la Ecuación [15.66] por la siguiente:

$$(x_{ip})_{t+\Delta t} \cong (x_{ip})_t + \Delta t\left(\frac{dx_{ip}}{dt}\right)_{t+\Delta t} \qquad [15.67]$$

— Calcula $(dx_{ip}/dt)_{t+\Delta t}$, mediante la Ecuación [15.65], y su valor lo sustituye en la [15.67], llegando al reagrupar términos, a la ecuación:

$$\left(\frac{-\Delta t L_{p+1}}{Z_p}\right)x_{i,p+1_{t+\Delta t}} + \left(\frac{\Delta t V_p M_{i,p,t}}{Z_p} + 1 + \frac{\Delta t L_p}{Z_p}\right)x_{i,p_{t+\Delta t}} + \\ + \left(\frac{-\Delta t V_{p-1} K_{i,p-1,t}}{Z_p}\right)x_{i,p-1_{t+\Delta t}} = x_{i,p,t} \qquad [15.68]$$

En la que se ha supuesto que:

$$(K_{i,p})_{t+\Delta t} \cong (K_{i,p})_t$$

Se tiene así una ecuación con las incógnitas:

$$(x_{i,p+1})_{t+\Delta t} \quad ; \quad (x_{i,p})_{t+\Delta t} \quad \text{y} \quad (x_{i,p-1})_{t+\Delta t}$$

cuyos coeficientes entre paréntesis pueden ser evaluados. Aplicada la Ecuación [15.68] a todos los pisos de equilibrio de la columna resulta el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left.\begin{array}{rrrr}
A_D x_{iD} + & B_D x_{i,M+N} & & = D \\
A_{M+N} x_{iD} + & B_{M+N} x_{i,M+N} + & C_{M+N} x_{i,M+N-1D} & = D_{M+N} \\
A_{M+N-1} x_{i,M+N} + & B_{M+N-1} x_{i,M+N-1} + & C_{M+N-1} x_{i,M+N-2} & = D_{M+N-1} \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\
A_{a+1} x_{i,a+2} + & B_{a+1} x_{i,a+1} + & C_{a+1} x_{ia} & = D_{a+1} \\
A_a x_{i,a+1} + & B_a x_{ia} + & C_a x_{i,a-1} & = D_a \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\
A_1 x_{ir} + & B_1 x_{i1} + & C_1 x_{iR} & = D_1 \\
A_R x_{i1} + & B_R x_{iR} & & = D_R
\end{array}\right\} \quad [15.69]$$

en el que A, B, C y D representan los coeficientes constantes de la forma de los indicados en la Ecuación [15.68].

Resultará un sistema de $M + N + 2$ ecuaciones con $M + N + 2$ incógnitas y habrá tantos de éstos como componentes.

15.6.6. Método de Newton-Raphson

Datos de partida (los de Lewis-Matheson):

— Variables de diseño fijas: A; $Z_{i,A}$; T_A; P_A; P_n; P_m.

— Variables de diseño libres: $\dfrac{r_{cl}}{d_{cl}}$; $\dfrac{r_{cp}}{d_{cp}}$; $\dfrac{L_D}{D}$; $a_{\text{ópt.}}$.

— Razones de equilibrio: $K_i = K_i(T)$ para cada P.

Etapas de cálculo:

— Se parte de una cierta distribución de componentes entre las corrientes destilado y residuo.

— Para cada piso, se resuelve el siguiente sistema de $2C + 1$ ecuaciones con $2C + 1$ incógnitas, si C, es el número de componentes:

- *Piso de enriquecimiento:*
  - C, ecuaciones de equilibrio de los componentes individuales:

$$y_{in} - K_{in} x_{in} = 0 \qquad [15.70]$$

  - C, ecuaciones de balance de los componentes individuales:

$$V_{n-1} y_{i,n-1} - L_n x_{in} - d_i = 0 \qquad [15.71]$$

  - 1 ecuación de condición:

$$\sum_{i=1}^{c} x_{in} - 1 = 0 \qquad [15.72]$$

- *Piso de agotamiento:*
  - C, ecuaciones de equilibrio de los componentes individuales:

$$y_{im} - K_{im}x_{im} = 0 \qquad [15.73]$$

  - C, ecuaciones de balance de los componentes individuales:

$$L_{m+1}x_{i,m+1} - V_m y_{im} - r_i = 0 \qquad [15.74]$$

  - 1 ecuación de condición:

$$\sum_{i=1}^{c} y_{im} - 1 = 0 \qquad [15.75]$$

Las incógnitas de los dos sistemas de Ecuaciones {[15.70], [15.71] y [15.72]} o {[15.73], [15.74] y [15.75]}, son los C valores de x_i, los C, valores de y_i, y la temperatura del piso.

— Resueltos los sistemas por el método de Newton-Raphson, los valores resultantes de x_i, o y_i, respectivamente se utilizan en la resolución de los sistemas de ecuaciones que corresponden a los pisos inmediatamente inferior o superior.

Este procedimiento de cálculo se desarrolla desde el condensador al piso de alimentación y desde la caldera al piso inmediatamente superior al de alimentación.

— Si, en el caso de caudales molares totales constantes, los caudales molares de los componentes individuales obtenidos en los cálculos descendentes y ascendentes concuerdan al llegar al piso $a + 1$, es señal de que se partió de la distribución correcta de d_i y r_i, al hacer el tanteo.
— De no ser así, se aplica el método de Newton-Raphson a fin de encontrar las series de valores de d_i y r_i corregidos que conduzcan a tal concordancia.

Para ello teniendo en cuenta las ecuaciones:

[13.18a]: $\bar{v}_{i,a} - l_{i,a+1} = \cdots = v_{i,n} - l_{i,n+1} = \cdots = v_{i,M+N} - l_{i,D} = d_i$

[13.36a]: $\bar{l}_{i,a+1} - v_{i,a} = l_{i,m+1} - v_{i,m} = \cdots = l_{i,1} - v_{i,R} = r_i$

[13.56a]: $\bar{l}_{i,a+1} = l_{i,a+1} + a_{i,L}$

y [13.57a]: $\bar{v}_{i,a} = v_{i,a} + a_{i,V}$

Se dispone de las $(2c + 1)$ ecuaciones:

$$v_{i,a\uparrow} - \bar{v}_{i,a\downarrow} = 0 \quad \text{para } c, \text{ componentes} \qquad [15.76]$$

$$l_{i,a+1\uparrow} - l_{i,a+1\uparrow} = 0 \quad \text{para } c, \text{ componentes} \qquad [15.77]$$

$$\sum_{i=1}^{c} (d_i)_{\text{corregido}} - D = 0 \qquad [15.78]$$

con las $(2C + 1)$ incógnitas: d_i, r_i y D.

Las dos series corregidas d_i y r_i se utilizan para la iniciación del nuevo tanteo.

15.7. Métodos de cálculo rigurosos

Los que implican la posibilidad de que los caudales molares de las corrientes vapor y líquido, varíen piso a piso a lo alto de la columna.

Los balances entálpicos, permiten el cálculo de los caudales molares de las dos fases en cada piso de la columna.

15.7.1. Método de Lewis-Matheson combinado con los balances de entalpía

Datos:

— Variables de diseño fijas: $A,\ z_{i,A};\ T_A;\ P_A;\ P_n;\ P_m$.

— Variables de diseño libres: $\dfrac{r_{cl}}{d_{cl}};\ \dfrac{r_{cp}}{d_{cp}};\ \dfrac{L_D}{D};\ a_{\text{ópt.}}$.

— Razones de equilibrio: $K_i = K_i(T)$ para cada P.

— Datos entálpicos: $h_i = h_i(T);\ H_i = H_i(T)$, para cada P.

Pasos de cálculo:

1) Sin variación. Es decir,

Mediante Geddes se determinan las siguientes variables:

$$d_{cl},\quad d_{cp},\quad d_i,\quad D,\quad z_{cl_D},\quad z_{cp_D},\quad z_{iD}$$
$$r_{cl},\quad r_{cp},\quad r_i,\quad R,\quad x_{cl_R},\quad x_{cp_R},\quad x_{iR}$$

2) Sin variación. Pero los caudales L_D y V_{M+N}, solo representan los de sus respectivas corrientes:

A partir de L_D/D (dato inicial) y D (estimado) se calcula:

$$\left(\frac{L_D}{D}\right)D = L_D$$

$$V_{M+N} = D + L_D$$

3) Sin variación se calculan también las entalpías:

Mediante los datos de equilibrio, a partir de z_{iD} y x_{iR} estimados en 1) y sus temperaturas de rocío y burbuja se calcula: x'_{iD} y y'_{iD}.

$$K_i,\quad z_{iD},\quad x_{iR} \Rightarrow x'_{iD},\quad y'_{iD}$$

corrigiéndose si fuera necesario:

$$T_D,\quad T_R,\quad x_{iD} = \frac{x'_{iD}}{\sum_i x'_{iD}},\quad y_{iR} = \frac{y'_{iR}}{\sum_i y'_{iR}}$$

Se calculan también las entalpías:

$$h_D,\quad H_D,\quad h_R,\quad H_R$$

Teniendo en cuenta:

— Condensador parcial:

$$K_{iD} = \frac{y_{iD}}{x_{iD}} \quad \text{y} \quad T_D = \text{temperatura de rocío} \quad ; \quad h_D \neq H_D$$

— Condensador total:

$$z_{iD} = x_{iD} \quad \text{y} \quad T_D = \text{temperatura de burbuja} \quad ; \quad h_D = H_D$$

El reflujo debe retornar a la temperatura T_D.

Caldera parcial:

$$K_{iR} = \frac{y_{iR}}{x_{iR}} \quad \text{y} \quad T_R = \text{temperatura de burbuja} \quad ; \quad h_R \neq H_R$$

4) Sin variación. Se calcula también V_{M+N}:
Ecuación de balance de materia del componente i aplicada al piso $M + N$:

$$y_{i_{M+N}} = \frac{L_D}{L_D + D} x_{iD} + \frac{D}{L_D + D} z_{iD} \qquad [15.5]$$

Se calcula: $y_{i_{M+N}}$

Se calcula: V_{M+N}:

$$V_{M+N} = L_D + D$$

5) Sin variación. Se calculan también las entalpías h_{M+N} y H_{M+N}.
A partir de $y_{i_{M+N}} \rightarrow$ se calcula: temperatura de rocío, T_{M+N}; y con $K_{i_{M+N}}$ a temperatura de rocío $\rightarrow$ se calcula: $x'_{i_{M+N}}$.
Corrigiéndose si fuera necesario:

$$x_{i_{M+N}} = \frac{x'_{i_{M+N}}}{\sum_i x'_{i_{M+N}}}$$

Se calcula:

$$h_{M+N} \quad \text{y} \quad H_{M+N}$$

Se introducen los pasos de cálculo adicionales 5_1) a 5_4):

5_1) Con los datos iniciales y obtenidos, la ecuación:

$$[15.30]: \quad \bar{V}_a \bar{H}_a - L_{a+1} h_{a+1} = \cdots = V_n H_n - L_{n+1} h_{n+1} = \cdots = \\ = (D + L_D) H_{M+N} - L_D h_D = D M_D$$

permite calcular q_D y M_D.

5_2) Análogamente, la ecuación:

$$[13.14]: \quad A\mathcal{H}_A = (D H_D + q_D) + (R h_R - q_R) = D M_D + R M_R$$

permite calcular q_R y M_R.

5_3) Las ecuaciones:

$$[13.17]: \quad \bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = (D + L_D) - L_D = D$$

$$[13.21]: \quad y_{i,n} = \frac{L_{n+1}}{V_n} x_{i,n+1} + \frac{D}{V_n} Z_{i,D}$$

y $$[13.30]: \quad \bar{V}_a \bar{H}_a - L_{a+1} h_{a+1} = \cdots = V_n H_n - L_{n+1} h_{n+1} = \cdots = (D + L_D) H_{M+N} - L_D h_D = D M_D$$

aplicadas al piso $M + N - 1$, tienen por expresión:

$$V_{M+N-1} = L_{M+N} + D \qquad [15.79]$$

$$y_{i_{M+N-1}} = \frac{L_{M+N}}{V_{M+N-1}} x_{i,M+N} + \frac{D}{V_{M+N-1}} z_{i,D} \qquad [15.80]$$

$$V_{M+N-1} H_{M+N-1} - L_{M+N} h_{M+N} = D M_D \qquad [15.81]$$

Sistema de tres ecuaciones con 4 incógnitas:

$$V_{M+N-1}, \quad L_{M+N}, \quad H_{M+N-1}, \quad y_{i,M+N-1}$$

relacionadas las dos últimas, y que habrá de resolverse por tanteos:
Davis y Sobel, propusieron:

a) Se supone $(L_{M+N})_1 = L_D$.
El subíndice 1 denota el primer valor atribuido al caudal L_{M+N}.

b) Mediante la ecuación:

$$[15.79]: \quad V_{M+N-1} = L_{M+N} + D$$

Se calcula V_{M+N-1}.

c) Mediante la ecuación:

$$[15.80]: \quad y_{i_{M+N-1}} = \frac{L_{M+N}}{V_{M+N-1}} x_{i,M+N} + \frac{D}{V_{M+N-1}} z_{i,D}$$

Se calcula: $y_{i,M+N}$.
A partir de $y_{i,M+N} \Rightarrow$ se calcula la temperatura de rocío: T_{M+N-1}.

d) Conocidos $y_{i,M+N-1}$ y T_{M+N-1}
mediante los datos entálpicos $\Rightarrow$ se evalúa H_{M+N-1}.

e) A partir de la ecuación:

$$[15.81]: \quad V_{M+N-1} H_{M+N-1} - L_{M+N} h_{M+N} = D M_D$$

Se calcula L_{M+N}.

f) Si el valor L_{M+N} obtenido en e) coincide con el supuesto $(L_{M+N})_1$ en a), se prosigue el cálculo descendente al piso inferior.

De no ser así:

Se repiten las subetapas a), a, e), con un segundo valor $(L_{M+N})_2$ que se determina así:

$$(L_{M+N})_2 = m(L_{M+N})_1 - (1 - m)L_{M+N} \qquad [15.82]$$

Tomando inicialmente $m = 0{,}5$, y siendo L_{M+N} el valor obtenido en e).

Si se observa tendencia a la divergencia, se disminuye el valor de m hasta convergencia.

g) Finalizados los tanteos se dispone de los valores de las siguientes variables:

$$L_{M+N}, \quad V_{M+N-1}, \quad y_{i,M+N-1}, \quad H_{M+N-1}$$

5_4) Para $y_{i,M+N-1}$ (encontrada en la etapa anterior), los datos de equilibrio y entálpicos permiten el cálculo:

$$\left.\begin{array}{l} y_{i,M+N-1} \\ \text{Datos de equilibrio} \\ \text{Datos entálpicos} \end{array}\right\} \Rightarrow \quad T_{M+N-1}, \quad x'_{i,M+N-1}, \quad h_{M+N-1}$$

corrigiéndose, si fuera necesario:

$$x_{i,M+N} = \frac{x'_{i,M+N-1}}{\sum_{i=1}^{c} x'_{i_{M+N}}}$$

6) Se repiten las etapas 5_3) y 5_4), calculándose el valor de q, del modo ya indicado, si se prevé que el alimento pueda experimentar destilación súbita al entrar en la columna:

— Se estima P_a.

— Se calcula T_B, T_R, T_S y_S, x_S, $(x_{cl}/x_{cp})_S$.

— Se construye la tabla:

T_S	q_S	y_{cl}	y_{cp}	x_{cl}	x_{cp}	$(x_{cl}/x_{cp})_S$
T_{AB}	1	0	0	x_{clA}	x_{cpA}	·
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
T_{AR}	0	·	·	·	·	·

Se debe cumplir:

$$q = 1: \quad \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_A \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1}$$

$$0 < q < 1: \quad \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{qA} \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1}$$

$$q = 0: \quad \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{\text{Líquido en equilibrio con } A} \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1}$$

Se dispone así de:

$$L_{a+1},\quad h_{a+1},\quad \bar{V}_a$$

7) Se inician los cálculos ascendentes desde la caldera:

— Conocidos ya por las etapas 1), 3) y 5_2). Los valores de:

$$R,\quad x_{iR},\quad T_R,\quad y_{iR},\quad h_R,\quad H_R,\quad q_R \quad \text{y} \quad M_R$$

Se aplican a la caldera las ecuaciones:

$$[13.35]:\quad \bar{L}_{a+1} - V_a = \cdots = L_{m+1} - V_m = (R + V_R) - V_R = R$$

$$[13.39]:\quad y_{i,m} = \frac{L_{m+1}}{V_m}\, x_{i,m+1} + \frac{R}{V_m}\, x_{i,R}$$

y $[13.48]:\quad \bar{L}_{a+1}\bar{h}_{a+1} - V_a H_a = L_{m+1}h_{m+1} - V_m H_m = \cdots = L_1 h_1 - V_R H_R =$

$$= (R + V_R)h_1 - V_R H_R = Rh_R - q_R = RM_R$$

Obteniéndose:

$$L_1 = V_R + R \qquad [15.83]$$

$$y_{in} = \frac{L_1}{V_R}\, x_{i1} - \frac{R}{V_R}\, x_{iR} \qquad [15.84]$$

$$L_1 h_1 - V_R H_R = RM_R \qquad [15.85]$$

Sistema de tres ecuaciones y 4 incógnitas:

$$L_1,\quad V_R,\quad h_1,\quad x_{i1}$$

vinculadas h_i y x_{i1} por las relaciones entálpicas, que deberá resolverse por tanteos:

a) Se supone un valor $(V_R)_1$.

b) Mediante la ecuación:

$$[15.83]:\quad L_1 = V_R + R$$

Se calcula L_1.

c) Mediante la ecuación:

$$[15.84]:\quad y_{in} = \frac{L_1}{V_R}\, x_{i1} - \frac{R}{V_R}\, x_{iR}$$

Se calcula x_{i1}.

A partir de x_{i1}:

Se calcula la temperatura de burbuja T_1.

d) Conocidos las variables x_{i1} y T_1, mediante los datos entálpicos, se calcula h_1.

e) A partir de la ecuación:

$$[15.85]:\quad L_1 h_1 - V_R H_R = RM_R$$

Se calcula V_R.

f) Si el valor de V_R obtenido en e) coincide con el supuesto de $(V_R)_1$ se prosigue el cálculo ascendente al piso superior. De no ser así, se repiten las etapas a), a e) con un segundo valor de $(V_R)_2$ que se determina como sigue:

$$(V_R)_2 = m(V_R)_1 - (1 - m)V_R \qquad [15.86]$$

con valor inicial $m = 0{,}5$, o más pequeño hasta convergencia.

g) Finalizados los tanteos se dispone de:

$$L_1, \quad V_R, \quad h_1, \quad x_{i1}$$

8) Además de evaluar las variables T_1, y'_{i1}.

A partir de x_{i1}, se calcula la temperatura de burbuja T_1.

Y con datos de equilibrio a T_1: y'_{i1}.

Corrigiéndose si fuera necesario:

$$y_{i1} = \frac{y'_{i1}}{\sum_i y'_{i1}}$$

Mediante los cálculos entálpicos se calcula H_1.

9) No sufre variación:

Se repiten las etapas 7) y 8). Ascendiendo piso a piso hasta llegar a dos cuyos líquidos tengan unas razones de fracciones molares de componentes clave: (x_{cl}/x_{cp}), que cumplan, según las condiciones térmicas del alimento algunas de las relaciones:

$$q = 1: \quad \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_A \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1}$$

$$0 < q < 1: \quad \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{qA} \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1}$$

$$q = 0: \quad \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_a \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{\text{Líquido en equilibrio con } A} \leqslant \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{a+1}$$

Disponiéndose así de:

$$T_a, \quad y_{ia}, \quad v_{ia}, \quad \bar{x}_{ia+1}, \quad \bar{l}_{a+1}$$

y también de:

$$V_a, \quad H_a, \quad L_{a+1}$$

10) No sufre variación:

Los valores de:

— Caudales molares individuales: d_i y r_i de la etapa 1).

— Caudales molares individuales: l_{ia+1} y v_{ia} de la etapa 6).

— Caudales molares individuales: v_{ia} y $\bar{l}_{ia+1}$ de la etapa 9).

— Juntamente con cualesquiera de las ecuaciones:

$$[13.84]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{(\bar{v}_{ia}/d_i)}{\left(\dfrac{v_{ia} + a_{iV}}{r_i}\right)}$$

$$[13.85]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{(l_{i,a+1} + a_{iL})/d_i}{(\bar{l}_{i,a+1}/r_i)}$$

$$[13.86]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{(l_{i,a+1}/d_i) + (a_{iL}/a_i)}{(v_{ia}/r_i) + (a_{iV}/d_i)}$$

permitirán calcular todas las razones de caudales molares individuales:

$$\frac{r_i}{d_i} \quad , \quad \frac{r_{cl}}{d_{cl}} \quad , \quad \frac{r_{cp}}{d_{cp}}$$

11) Si la concordancia entre:

Las razones: $\frac{r_{cl}}{d_{cl}}$ y $\frac{r_{cp}}{d_{cp}}$ calculadas en 10) y las correspondientes a las de variables de diseño libres de partida es suficiente, habrá bastado este tanteo para llegar a resultados correctos.

De no ser así, deberá procederse a un nuevo tanteo de la siguiente forma, (si se utiliza el método de iteración).

12) No sufre variación esta etapa.

Mediante la Ecuación [13.13]:

$$d_i = \frac{a_i}{1 + \frac{r_i}{d_i}}$$

las razones $\left(\frac{r_i}{d_i}\right)$ de la etapa 11), y las correspondientes a los componentes clave, se calculan:

— Todos los caudales molares individuales d_i.

— Y con ellos $\frac{r_i}{d_i} d_i = r_i$.

Las Ecuaciones [13.6] y [13.7]:

$$[13.6]: \quad y_{i,p} = \frac{v_{i,p}}{V_p} = \frac{v_{i,p}}{\sum_i v_{i,p}}$$

y

$$[13.7]: \quad x_{i,p} = \frac{l_{i,p}}{L_p} = \frac{l_{i,p}}{\sum_i l_{i,p}}$$

permiten evaluar z_{iD} y x_{iR}.

Disponiéndose también por balance de D y R.

13) No sufre variación alguna:

Se desarrollan de nuevo las etapas 2) a 11). Con lo que terminará el segundo tanteo, que de no conducir a la concordancia deseada, servirá de base al tercero, etc.

La posible aplicación de los métodos de convergencia θ y de concordancia en el centro se llevaría a cabo como quedó explicado.

15.7.2. Método de Thiele-Geddes combinado con los balances de entalpía

Datos de partida:

— Variables de diseño fijas: A, $z_{i,A}$; T_A; P_A; P_n; P_m.

— Variables de diseño libres: $\frac{r_{cl}}{d_{cl}}$; $\frac{r_{cp}}{d_{cp}}$; $\frac{L_D}{D}$; $a_{\text{ópt.}}$.

— Razones de equilibrio: $K_i = K_i(T)$ para cada P.

— Datos entálpicos: $h_i = h_i(T)$; $H_i = H_i(T)$, para cada P.

Pasos de cálculo:

1) No sufre variación:

— Se distribuyen aproximadamente los componentes del alimento entre D y R teniendo en cuenta que A, D y R, son datos del problema, ecuación:

$$[13.9]: \quad A = D + R$$

— De no tener información complementaria, se supone:

$$\sum_{i,\ \text{volátiles}} a_i = \sum_i d_i = D$$

$$\sum_i^c a_i - \sum_{i,\ \text{volátiles}} a_i = \sum_i r_i = R$$

Es decir:

— Los caudales individuales de los componentes más volátiles conforman el destilado D.

— Los restantes, el residuo R.

2) No sufre variación:

— Si condensador parcial, calcular: temperatura de rocío.

— Si condensador total, calcular: temperatura de burbuja,

de la corriente D, estimada en 1.

— Como caldera parcial, se calcula: temperatura de Burbuja,

de la corriente R, estimada en 1.

— Se dispondrá así de T_D, T_R.

3) No sufre variación:

— Se supone una distribución lineal de temperaturas a lo alto de la columna, calculándose:

$$\Delta T = \frac{T_R - T_D}{M + N + 1}$$

— Sumando sucesivamente ΔT, a la temperatura del condensador T_D, se irán obteniendo las temperaturas de los pisos (en primera aproximación):

$$T_n, \quad T_a, \quad T_m$$

— Se establece el q, que corresponda a la condición térmica del alimento.

Para ello se prevé la posibilidad de que pueda experimentar una descompresión acompañada de destilación súbita.

Se estima P_a.

Para P_a y T_a se determina q.

$$P_a,\quad T_a \quad \Rightarrow \quad q$$

4) No sufre variación:

— Datos D y $\dfrac{L_D}{D} \quad \Rightarrow \quad \dfrac{L_D}{D} D = L_D$.

— Con D, L_D y q, teniendo en cuenta las ecuaciones:

[13.54]: $\bar{L}_{a+1} = L_{a+1} + qA$

y

[13.55]: $\bar{V}_a = V_a + (1 - q)A$

Los caudales molares serán:

[15.9]: $V_n = L_D + D$

[15.10]: $L_n = L_D$

[15.11]: $V_m = V_n - (1 - q)A$

[15.12]: $L_m = L_n + qA$

Hay que tener en cuenta que el primer tanteo se desarrolla, con caudales molares de ambas fases constantes, en cada sector de la columna.

5) No sufre variación alguna:

Con las temperaturas de todos los pisos, estimadas en 3) y las razones de reflujo internas, L/V, constantes en cada sector, evaluadas en 4). Se calculan:

— A_i, de todos los componentes en cada piso del sector de enriquecimiento.

— S_i, de todos los componentes en cada piso del sector de agotamiento.

$$A_{in} = \frac{L_n/V_n}{K_{in}} \qquad [15.13]$$

$$S_{im} = \frac{K_{im}}{L_m/V_m} \qquad [15.14]$$

6) No sufre variación alguna:

La Ecuación [13.25a] aplicada al piso $M + N$, tiene por expresión:

[13.25a]: $$\frac{v_{i,M+N}}{d_i} = \frac{l_{i,D}}{d_i} + 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{v_{i,M+N}}{d_i} = \frac{l_{i,D}}{d_i} + 1 \qquad [15.15]$$

Según [13.8a], si el condensador es parcial:

[13.8a]: $$l_{ip} = A_{ip} v_{ip} \quad \Rightarrow \quad \frac{l_{i,D}}{d_i} = A_{iD} \qquad [15.16]$$

Y si el condensador es total:

$$\frac{l_{i,D}}{d_i} = \frac{L_D}{D} \qquad [15.17]$$

Por consiguiente de las Ecuaciones [15.15] y [15.16] o [15.17], se deduce:

$$\frac{v_{i,M+N}}{d_i}$$

7) No sufre variación alguna:
Aplicando las ecuaciones:

$$[13.25]: \quad \frac{v_{in}}{d_i} = \frac{l_{i,n+1}}{d_i} + 1$$

y

$$[13.26]: \quad \frac{v_{in}}{d_i} = A_{i,n+1}\frac{v_{i,n+1}}{d_i} + 1$$

Al piso $M + N - 1$, se tendrá:

$$\frac{v_{i,M+N-1}}{d_i} = \frac{l_{i,M+N}}{d_i} + 1 = A_{i,M+N}\frac{v_{i,M+N}}{d_i} + 1 \qquad [15.18]$$

Ecuaciones con las que, sustituyendo en ellas el valor de la razón $v_{i,M+N}/d_i$, evaluada en 7) pueden calcularse:

$$\frac{l_{i,M+N}}{d_i} \quad \text{y} \quad \frac{v_{i,M+N-1}}{d_i}$$

8) No sufre variación alguna:
Se repite el paso 7) descendiendo piso a piso hasta llegar al $a + 1$, para el que se tendrá:

$$\frac{l_{1,a+1}}{d_i} \quad \text{y} \quad \frac{\bar{v}_{i,a}}{d_i}$$

9) No sufre variación alguna:
La Ecuación [13.44] aplicable al piso 1:

$$[13.44]: \quad \frac{l_{i,m+1}}{r_i} = S_{i,m}\frac{l_{i,m}}{r_i} + 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{l_{i1}}{r_i} = S_{iR} + 1 \qquad [15.19]$$

Permite calcular:

$$\frac{l_{i1}}{r_i}$$

10) No sufre variación alguna:
Aplicando las ecuaciones:

$$[13.43]: \quad \frac{l_{i,m+1}}{r_i} = \frac{v_{im}}{r_i} + 1$$

y

$$[13.44]: \quad \frac{l_{i,m+1}}{r_i} = S_{i,m}\,\frac{l_{i,m}}{r_i} + 1$$

al piso 2, se tendrá:

$$\frac{l_{i2}}{r_i} = \frac{v_{i1}}{r_i} + 1 = S_{i1}\,\frac{l_{i1}}{r_i} + 1 \qquad [15.20]$$

Ecuaciones con las que sustituyendo en ellas l_{i1}/r_i, evaluadas en 9) pueden calcularse:

$$\frac{v_{i1}}{r_i} \quad \text{y} \quad \frac{l_{i2}}{r_i}$$

11) Sin variación alguna:

Se repite 10) ascendiendo piso a piso hasta llegar al piso a, para el que se tendrá:

$$\frac{v_{ia}}{r_i} \quad \text{y} \quad \frac{\bar{l}_{ia+1}}{r_i}$$

12) Sin variación alguna:

Los valores de: $\dfrac{l_{ia+1}}{d_i}$, $\dfrac{v_{ia}}{d_i}$ encontrados en 8) y

Los valores de: $\dfrac{v_{ia}}{r_i}$, $\dfrac{\bar{l}_{ia+1}}{r_i}$ encontrados en 11).

Y cualesquiera de las ecuaciones:

$$[13.84]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\dfrac{\bar{v}_{ia}}{d_i}\right)}{\left(\dfrac{v_{ia} + a_{iV}}{r_i}\right)} = \frac{\left(\dfrac{\bar{v}_{ia}}{d_i}\right)}{\left(\dfrac{v_{ia}}{r_i} + \dfrac{a_{iV}}{r_i}\right)}$$

$$[13.85]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\dfrac{\bar{l}_{i,a+1} + a_{iL}}{d_i}\right)}{\left(\dfrac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i}\right)} = \frac{\dfrac{l_{i,a+1}}{d_i} + \dfrac{a_{iL}}{a_i}}{\left(\dfrac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i}\right)}$$

$$[13.86]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\dfrac{l_{i,a+1}}{d_i} + \dfrac{a_{iL}}{a_i}}{\dfrac{v_{ia}}{r_i} + \dfrac{a_{iV}}{a_i}}$$

permiten evaluar: $\dfrac{r_i}{d_i}$.

Con todos los datos encontrados en los distintos pasos de cálculo, también podrían utilizarse las ecuaciones:

$$[13.87]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\Phi_{M+1,D}(A_i) - \dfrac{a_{iV}}{a_i}\right)}{\left(\dfrac{v_{ia}}{r_i} + \dfrac{a_{iV}}{a_i}\right)}$$

$$[13.88]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(\dfrac{l_{i,a+1}}{d_i} + \dfrac{a_{iL}}{a_i}\right)}{\left(\Phi_{M,R}(S_i) + \dfrac{a_{iL}}{a_i}\right)}$$

$$[13.89]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{(\Phi_{M+1,D}(A_i) - 1)}{\left(\Phi_{M,R}(S_i) - \dfrac{a_{iL}}{r_i}\right)}$$

para evaluar $\dfrac{r_i}{d_i}$.

13) Sin variación alguna:

Con la Ecuación [13.13]:

$$d_i = \frac{a_i}{1 + r_i/d_i}$$

y las razones: $\dfrac{r_i}{d_i}$ evaluadas en 12).

Se calculan los caudales molares individuales d_i

$$d_i \frac{r_i}{d_i} = r_i$$

y por consiguiente r_i.

14) Sin variación alguna:

Se comprueba si $\sum_i d_i$ iguala a D.

De ser así, habría bastado este tanteo para llegar al resultado correcto.

En otro caso debe procederse a nuevo tanteo del modo siguiente si se utiliza el método de iteración.

15) Recordando las ecuaciones:

$$[13.6]: \quad y_{i,p} = \frac{v_{i,p}}{V_p} = \frac{v_{i,p}}{\sum_i v_{i,p}}$$

y

$$[13.7]: \quad x_{i,p} = \frac{l_{i,p}}{L_p} = \frac{l_{i,p}}{\sum_i l_{i,p}}$$

y a partir de:

— $\frac{l_{i,M+N}}{d_i}$, $\frac{v_{i,M+N-1}}{d_i}$ paso 7).

— $\frac{v_{i1}}{r_i}$, $\frac{l_{i2}}{r_i}$ paso 10).

— Y los valores d_i y r_i del paso 13).

se calculan:

$$x_{in},\quad y_{in},\quad x_{im},\quad y_{im}$$

mediante las expresiones siguientes:

$$x_{in} = \frac{\left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)d_i}{\sum_{i=1}^{c}\left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)d_i} \qquad [15.21]$$

$$y_{in} = \frac{\left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)d_i}{\sum_{i=1}^{c}\left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)d_i} \qquad [15.22]$$

$$x_{im} = \frac{\left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)r_i}{\sum_{i=1}^{c}\left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)r_i} \qquad [15.23]$$

$$y_{im} = \frac{\left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)r_i}{\sum_{i=1}^{c}\left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)r_i} \qquad [15.24]$$

16) No sufre variación alguna en el primer tanteo.

Mediante las temperaturas de burbuja de los líquidos de cada piso o las de rocío de sus vapores, se llega a una nueva distribución de temperaturas:

$$T_D,\quad T_n,\quad T_m,\quad T_R$$

Se introducen los pasos de cálculo adicionales 16_1), 16_2) y 16_3):

16_1) Con las composiciones encontradas en **15)**:

$$x_{in},\quad y_{in},\quad x_{im},\quad y_{im}$$

y las temperaturas encontradas en 16):

$$T_D,\quad T_n,\quad T_m,\quad T_R$$

para todos lo pisos de la columna, se evalúan las entalpías de ambas corrientes en todos ellos:

$$h_R;\quad h_1 \ldots h_m \ldots h_a;\quad h_{a+1} \ldots h_n \ldots h_{M+N};\quad h_D$$

$$H_R;\quad H_1 \ldots H_m \ldots H_a;\quad H_{a+1} \ldots H_n \ldots H_{M+N};\quad H_D$$

16_2) Con los valores de las entalpías encontradas en 16_1) y las variables independientes conocidas A, D, R y L_D. Las ecuaciones:

$$[13.30]:\quad \bar{V}_a\bar{H}_a - L_{a+1}h_{a+1} = \cdots = DM_D = DH_D + Q_D$$

y

$$[13.14]:\quad AH_A = (DH_D + q_D) + (Rh_R - q_R) = DM_D + RM_R$$

permiten calcular:

$$M_D,\quad q_D,\quad M_R,\quad q_R$$

16_3) Los datos de 16_1) y 16_2) permiten el cálculo de los caudales molares de las corrientes líquida y vapor que abandonan cada uno de los pisos, del modo siguiente:

Las ecuaciones:

$$[13.31]:\quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{M_D - H_n}{H_n - h_{n+1}}$$

y

$$[13.34]:\quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{M_D - \sum_i H_{i,n}x_{i,D}}{\sum_i H_{i,n}x_{i,n+1} - h_{n+1}}$$

permiten el cálculo de L_{n+1}, y con L_{n+1} y la ecuación:

$$[13.17]:\quad V_n - L_{n+1} = (D + L_D) - L_D = D$$

se calcula: V_n.

Las ecuaciones:

$$[13.49]:\quad \frac{L_{m+1}}{R} = \frac{H_m - M_R}{H_m - h_{m+1}}$$

y

$$[13.50]:\quad \frac{L_{m+1}}{V_m} = \frac{H_m - M_R}{h_{m+1} - M_R}$$

o

$$[13.52]:\quad \frac{V_m}{R} = \frac{\sum_i h_{i,m+1}x_{i,R} - M_R}{H_m - \sum_i h_{i,m+1}y_{i,m}}$$

permiten el cálculo de V_m, y con V_m y la ecuación:

$$[13.35]: \quad L_{m+1} - V_m = (R + V_R) - V_R = R$$

se calcula: L_{m+1}.

La ecuación:

$$[13.66]: \quad L_{a+1}(H_a - h_{a+1}) + (1 - q)A(H_A - H_a) = D(M_D - H_a)$$

o, la

$$[13.68]: \quad L_{a+1}\left[\sum_i H_{i,a}x_{i,a+1} - h_{a+1}\right] + (1 - q)A\left[H_A - \sum_i H_{i,a}y_{i,A}\right] = D\left[M_D - \sum_i H_{i,a}z_{i,D}\right]$$

permiten el cálculo de L_{a+1}, y con L_{a+1} y la ecuación:

$$[13.17]: \quad V_n - L_{n+1} = (D + L_D) - L_D = D$$

se calcula: V_a.

La ecuación:

$$[13.75]: \quad V_a(H_a - h_{a+1}) + qA(h_{a+1} - h_A) = R(h_{a+1} - M_R)$$

o, la

$$[13.77]: \quad V_a\left[H_a - \sum_i h_{i,a+1}y_{i,a}\right] + qA\left[\sum_i h_{i,a+1}x_{i,A} - h_A\right] = R\left[\sum_i h_{i,a+1}x_{i,R} - M_R\right]$$

permite el cálculo de V_a, y con V_a y la ecuación:

$$[13.35]: \quad \bar{L}_{a+1} - V_a = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = (R + V_R) - V_R = R$$

se calcula: L_{a+1}.

Se llega así a:

$$R; \quad L_1 \ldots L_m \ldots \bar{L}_{a+1}; \quad L_{a+1} \ldots L_n \ldots L_{M+N}; \quad L_D$$
$$V_R; \quad V_1 \ldots V_m \ldots \bar{V}_a; \quad V_a \ldots V_n \ldots V_{M+N}; \quad D$$

17) Con las nuevas distribuciones de temperaturas de 16) y los caudales del paso 16_3):

Se calculan los factores de absorción y de desabsorción [15.13] y [15.14] que permitirán el desarrollo de los pasos 6) a 16_3) con lo que terminará el tanteo segundo, que de no conducir a la concordancia deseada, será base del tercero, etc. La posible aplicación del método θ, se llevará a cabo como se indicó.

15.7.2.1. Métodos de atenuación de los cambios de variación de estado de los sucesivos tanteos para forzar la convergencia del método de Thiele-Geddes combinado con los balances de entalpía

Los procedimientos para establecer la limitación de los cambios de los perfiles de temperaturas y caudales molares de las dos fases a lo alto de la columna con propósitos de convergencia en tiempo prudencial, se denominan *Métodos de atenuación.*

— El primer método de atenuación:

Cada perfil de temperatura calculado, después del primero, se promedia piso a piso con el utilizado en cada tanteo.

Con este método de atenuación el número de tanteos para llegar al caudal especificado, D, se reduce apreciablemente.

— El segundo método de atenuación:

Limita la variación de los caudales molares de vapor y líquido en cada sector de la columna, tratando de conseguir estabilidad, cuando los caudales molares de vapor y líquido, se calculan mediante los balances de entalpía:

1) Supuestos unos caudales constantes en los dos primeros tanteos, se consigue que el perfil de temperatura alcance una cierta estabilidad antes de introducir los balances de entalpía.
2) Durante los tanteos 3.°, a 6.°, los caudales molares de vapor calculados deben limitarse a (1,2 y 1/1,2). (El caudal utilizado en el tanteo de que se trate, como límite máximo y mínimo, respectivamente.)
3) Los límites máximo y mínimo de los caudales de vapor calculados en los tanteos 7.° o 12.°, aún se reducen más, debiendo ser respectivamente (1,1 y 1/1,1). (El caudal correspondiente al tanteo de que se trate.)
4) Los límites de los caudales molares de vapor calculados en los tanteos que siguen al 12.°, se restringen a (1,025 y 1/1,025). (El caudal correspondiente al tanteo de que se trate) como límites extremos.
5) Después de los dos primeros tanteos, todos los caudales molares de vapor calculados en los sucesivos y que estén dentro de los límites indicados en 3), 4) y 5), o en su defecto los límites correspondientes, se promedian piso a piso, con los utilizados en el desarrollo del tanteo de que se trate.

15.7.2.2. Columna no adiabática. Método *Q* de cálculo

Para mantener los caudales molares de las corrientes líquido y vapor a lo alto de la columna dentro de ciertos límites, se utilizan cambiadores de calor que suministren o eliminen calor en determinados pisos.

En tal caso, los balances entálpicos deberán modificarse adecuadamente para que impliquen las nuevas corrientes específicas. Parece lógico que la solución preferible será la que manteniendo los caudales molares de ambas fases dentro de los límites establecidos, implique el mínimo número de cambiadores.

Cuando como sucede con el método de Thicle-Geddes, se especifican entre las variables independientes L_D y D, el procedimiento de cálculo Q, se inicia desde la parte superior de la columna y se continúa hasta su base.

Si se representa por:

— $L_{mín}$: Caudal molar mínimo de líquido a lo alto de la columna, y por
— $L_{máx}$: Caudal molar máximo de líquido a lo alto de la columna.

Y supóngase que la variación de L, en los sucesivos tanteos se restringe según se ha indicado, la ecuación:

$$[13.34]: \quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{M_D - \sum_i H_{i,n} x_{iD}}{\sum_i H_{i,n} x_{i,n+1} - h_{n+1}}$$

aplicada al piso $M + N$, recordando la definición de M_D, ecuación:

$$[13.15]: \quad M_D = \mathcal{H}_D + \frac{q_D}{D}$$

Tendrá por expresión:

$$L_{M+N} = \frac{D\left[H_D - \sum_{i=1}^{c} H_{i_{M+N-1}} x_{iD}\right] + q_D}{\sum_{i=1}^{c} H_{i_{M+N}} x_{i,M+N} - h_{M+N}} \qquad [15.87]$$

Este valor: $(L_{M+N})_{\text{calculado}}$ se compara con $(L_{M+N})_1$, caudal utilizado al hacer el último tanteo a lo alto de la columna.

Si se supone que se permite una variación del 10% , es decir, si el valor $(L_{M+N})_{\text{calculado}}$ en [15.87] satisface la desigualdad:

$$L_{M,N} \leqslant \frac{(L_{M+N})_1}{1+P} \leqslant L_{M+N} \leqslant (1+P)(L_{M+N})_1 \leqslant L_{\text{máx}} \qquad [15.88]$$

siendo: $P = 0{,}1$.

Tal valor L_{M+N}, se utilizará en el próximo tanteo.

El caudal de vapor a utilizar, V_{M+N-1} se deducirá del balance de materia:

$$[13.17]: \quad \bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = (D + L_D) - L_D = D \Rightarrow V_{M+N-1}$$

Si el valor $(L_{M+N})_{\text{calc.}}$ en [15.87] está comprendido entre:

$$L_{\text{mín}} \quad \text{y} \quad (L_{M+N})_1/(1+P)$$

se toma este valor para el próximo tanteo y el de V_{M+N-1} que se calcula con él y la Ecuación [13.17].

Para que este nuevo caudal resulte viable, se requerirá un cambiador de calor adosado al piso, $M+N$, que suministre o elimine una cantidad de calor indicada por el balance entálpico modificado, es decir:

$$Q_{M+N} = \left[\frac{(L_{M+N})_1}{1+P}\right]\left[\sum_{i=1}^{c} H_{i_{M+N-1}} x_{i,M+N} - h_{M+N}\right] - D\left[H_D - \sum_{i=1}^{c} H_{i,M+N-1} x_{iD}\right] + q_D \qquad [15.89]$$

Si se verifica que:

$$(L_{M+N})_1(1 + P) < (L_{M+N})_{\text{calculado con [15.87]}} < L_{\text{máx}}$$

Se tomaría $(L_{M+N})_1$ y el cambiador haría un servicio que se deduciría de un balance entálpico, que coincidiría con el representado por la Ecuación [15.89], con el factor que multiplica al corchete del primer término de su segundo miembro sustituido por $(L_{M+N})_1(1 + P)$.

Si se dieran las circunstancias siguientes con el valor $(L_{M+N})_{\text{calculado}}$ en [15.87]:

$$L_{M,N} \leqslant \frac{(L_{M+N})_1}{1 + P} \leqslant L_{M+N} \quad \text{o} \quad L_{M+N} \geqslant (1 + P)(L_{M+N})_1 \geqslant L_{\text{máx}} \qquad [15.90]$$

Se tomarían los valores:

$$L_{\text{mín}} \quad \text{o} \quad L_{\text{máx}}$$

respectivamente y el calor suministrado o eliminado por el cambiador adosado al piso, $M + N$, vendría dado por la Ecuación [15.89], con el factor $\dfrac{(L_{M+N})_1}{1 + P}$ sustituido por: $L_{\text{mín}}$ o $L_{\text{máx}}$, respectivamente.

Al efectuar el balance entálpico en $M + N - 1$, es decir, al aplicar la ecuación:

$$[13.34]: \quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{M_D - \sum_i H_{i,n}x_{i,D}}{\sum_i H_{i,n}x_{i,n+1} - h_{n+1}}$$

al mismo, no deberá olvidarse el calor q_{M+N} [15.89], correspondiente al cambiador del piso $M + N$:

Es decir, para $M + N - 1$, sin cambiador adosado:

$$L_{M+N-1} = \frac{D\left[H_D - \sum_{i=1}^{c} H_{i_{M+N-1}}x_{iD}\right] + q_D + q_{M+N}}{\sum_{i=1}^{c} H_{i_{M+N-2}}x_{i,M+N-1} - h_{M+N-1}} \qquad [15.91]$$

Si este valor de: $(L_{M+N-1})_{\text{calculado con [15.91]}}$, con $q_{M+N-1} = 0$, está comprendido entre los límites establecidos por la ecuación:

$$[15.88]: \quad L_{\text{mín}} \leqslant \frac{(L_{M+N-1})_{\text{calculado}}}{1 + \text{P}} \leqslant L_{M+N-1} \leqslant (1 + P)(L_{M+N-1})_1 \leqslant L_{\text{máx}}$$

se utilizará para el próximo tanteo.

En caso contrario:

Se sustituye por el límite apropiado y se calcula el calor q_{M+N-1} que debe proporcionar o eliminar el cambiador correspondiente de igual modo que se hizo para q_{M+N} [15.89].

Se continúa de este modo hasta llegar al piso más abajo, es decir, hasta determinar:

$$L_1 \quad , \quad q_1$$

Entonces el calor que debe suministrar la caldera podrá evaluarse por un balance entálpico global:

$$q_R = A\mathcal{H}_A - D\mathcal{H}_D - Rh_R - q_D - \sum_{1}^{M+N} q_p \qquad [15.92]$$

En cada tanteo se repite todo el procedimiento explicado. Se seleccionará la operación que implique el mínimo número de cambiadores.

15.7.3. Método de Amundson y Pontinen combinado con los balances de entalpía

Los balances entálpicos:

Alrededor de un piso m:

$$V_{m-1}H_{m-1} + L_{m+1}h_{m+1} = V_mH_m + L_mh_m \qquad [15.93]$$

Alrededor de un piso a:

$$V_{a-1}H_{a-1} + L_{a+1}h_{a+1} + A\mathcal{H}_A = \bar{V}_a\bar{H}_a + L_ah_a \qquad [15.94]$$

Alrededor de un piso n:

$$V_{n-1}H_{n-1} + L_{n+1}h_{n+1} = V_nH_n + L_nH_n \qquad [15.95]$$

Sustituidos en ellas los caudales molares de los líquidos por los caudales molares de los líquidos que se deducen de la ecuación:

$$[13.35]: \quad \bar{L}_{a+1} - V_a = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = (R + V_R) - V_R = R$$

para L_m y L_a.

Y la ecuación:

$$[13.17]: \quad \bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = (D + L_D) - L_D = D$$

para L_{a+1} y L_n.

Las Ecuaciones [15.93], [15.94] y [15.95] se transforman en:

$$V_{m-1}(H_{m-1} - h_m) + V_m(h_{m+1} - H_m) = R(h_m - h_{m+1}) \qquad [15.96]$$

$$V_{a-1}(H_{a-1}h_a) + \bar{V}_a(h_{a+1} - H_a) = Dh_{a+1} + Rh_a - A\mathcal{H}_A \qquad [15.97]$$

$$V_{n-1}(H_{n-1} - h_n) + V_n(h_{n+1} - H_n) = -D(h_n - h_{n+1}) \qquad [15.98]$$

Aplicados estos balances entálpicos a todos lo pisos de la columna, resulta un sistema de ecuaciones que puede expresarse así:

$$\begin{bmatrix}
(H_R-h_1) & (h_2-H_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & (H_1-h_2) & (h_3-H_2) & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & (H_2-h_3) & (h_4-H_3) & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & (H_3-h_4) & (h_5-H_4) & 0 \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
0 & 0 & 0 & (H_{a-1}-h_a) & (h_{a+1}-H_a) & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & (H_a-h_{a+1}) & (h_{a+2}-H_{a+1}) \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
0 & 0 & 0 & 0 & (H_{M+N-1}-h_{M+N}) & (h_D-H_{M+N}) \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (H_{M+N}-h_D)
\end{bmatrix}$$

$$\cdot \begin{bmatrix} V_R \\ V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ \cdots \\ V_{a+1} \\ \cdots \\ V_{M+N-1} \\ V_{M+N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R(h_1-h_2)-q_R \\ R(h_2-h_3) \\ R(h_3-h_4) \\ R(h_4-h_5) \\ \cdots \\ Dh_{a+1}+Rh_a-AH_A-D(h_{a+1}-h_{a+2}) \\ \cdots \\ -D(h_{M+N}-h_D) \\ -D(h_D-H_D)q_D \end{bmatrix} \qquad [15.99]$$

Abreviadamente:

$$[H-h][V_P] = [C_{RR}] \qquad [15.99a]$$

cuya solución es:

$$[V_P] = [H-h]^{-1}[C_{RD}] \qquad [15.100]$$

Así, una vez establecido un perfil de temperaturas para la columna, bien el inicial, o el que resulta de un tanteo, como se indica en la etapa 11) del método de Amundson y Pontinen, podrá evaluarse no solo las razones de equilibrio, sino también las entalpías de ambas fases en todos ellos, puesto que se conocen las composiciones de las dos fases en los mismos (paso 11) de dicho método).

Con tales entalpías el sistema de Ecuaciones [15.99] permite encontrar:

— Los caudales molares de la corriente vapor, Ecuación [15.100] y mediante las ecuaciones de balance globales

$$[13.17]: \quad \bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = (D+L_D) - L_D = D$$

y

$$[13.34]: \quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{M_D - \sum_i H_{i,n}x_{i,D}}{\sum_i H_{i,n}x_{i,n+1} - h_{n+1}}$$

se pueden calcular también los caudales molares de las corrientes líquidas.

Al disponer ya de los valores de K_i, de todos los componentes en cada piso y los L y V, en los mismos, es factible el cálculo de los factores: A_i y S_i del paso 5) del método (coincidente con igual paso del método de Thiele-Geddes) y por tanto la prosecución del mismo hasta el paso 11) del método. De no producirse en esta etapa la concordancia deseada entre $\sum_i d_i$ y D se deduce, el nuevo perfil de temperaturas y se repite el tanteo.

15.7.4. Método de relajación combinado con los balances de entalpía

Cuando no pueden considerarse constantes, L y V, el método de relajación explicado, se desarrolla como sigue:

— Supuestas unas composiciones iniciales y unos caudales molares de ambas fases en cada piso, mediante las ecuaciones:

$$[15.65]: \quad L_{p+1}x_{i,p+1} + V_{p-1}y_{i,p-1} - V_p y_{ip} - L_p x_{ip} = Z_p \frac{dx_{ip}}{dt}$$

y

$$[15.66]: \quad (x_{ip})_{t+\Delta t} \cong (x_{ip})_t + \Delta t \left(\frac{dx_{ip}}{dt}\right)_t$$

o mediante:

$$[15.68]: \quad \left(\frac{-\Delta t L_{p+1}}{Z_P}\right)_{t+\Delta t} x_{i,p+1} + \left(\frac{\Delta t V_p K_{i,p,t}}{Z_p} + 1 + \frac{\Delta t L_p}{Z_p}\right) x_{ip_{t+\Delta t}} + \left(\frac{-\Delta t V_{p-1} k_{i,p-1,t}}{Z_p}\right) x_{ip_{t+\Delta t}} = x_{i,p,t}$$

Repetidas para todos los pisos, se calculan las composiciones de los líquidos después de transcurrir un intervalo, Δt.

Con ellas se podrán determinar:

— Temperaturas de burbuja.

Es decir, las temperaturas de los distintos pisos y con las temperaturas y K_i se podrán determinar las composiciones de los vapores así como las entalpías de ambas fases, y con las ecuaciones de balance de entalpía:

$$[13.31]: \quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{M_D - H_n}{H_n - h_{n+1}}$$

o

$$[13.34]: \quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{M_D - \sum_i H_{i,n}x_{i,D}}{\sum_i H_{i,n}x_{i,n+1} - h_{n+1}}$$

$$[13.49]: \quad \frac{L_{m+1}}{R} = \frac{H_m - M_R}{H_m - h_{m+1}}$$

o

$$[13.52]: \quad \frac{V_m}{R} = \frac{\sum_i h_{i,m+1} x_{i,R} - M_R}{H_m - \sum_i h_{i,m+1} y_{i,m}}$$

y las ecuaciones de balance de materia:

$$[13.17]: \quad \bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = (D + L_D) - L_D = D$$

o

$$[13.35]: \quad \bar{L}_{a+1} - V_a = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = (R + V_R) - V_R = R$$

los caudales de ambas fases.

Estas nuevas composiciones y caudales constituyen los valores iniciales del segundo intervalo de tiempo.

Se continúa del mismo modo hasta que las composiciones y caudales no varíen con el tiempo.

15.7.5. Método de Newton-Raphson combinado con los balances de entalpía

Los caudales V y L, en ambos sectores de la columna deben evaluarse para cada piso, mediante los balances entálpicos.

Los sistemas de $(2c + 1)$ ecuaciones con $(2c + 1)$ incógnitas, correspondientes a cada piso, se transforman en los sistemas de $(2c + 3)$ ecuaciones con $(2c + 3)$ incógnitas.

En el sector de enriquecimiento a las ecuaciones:

$$[15.70]: \quad y_{in} - K_{in} x_{in} = 0$$

$$[15.71]: \quad V_{n-1} y_{n-1} - L_n x_{in} - d_i = 0$$

y

$$[15.72]: \quad \sum_{i=1}^{c} x_{in} - 1 = 0$$

de cada uno de sus pisos, se le añadirán, las deducidas de las ecuaciones:

$$[15.17]: \quad \bar{V}_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = (D + L_D) - L_D = D$$

y

$$[15.31]: \quad \frac{L_{n+1}}{D} = \frac{M_D - H_n}{H_n - h_{n+1}}$$

respectivamente que a continuación se indican:

$$V_{n-1} - L_n = D \qquad [15.101]$$

$$\frac{L_n}{D} = \frac{M_D - H_{n-1}}{H_{n-1} - h_n} \qquad [15.102]$$

con las variables adicionales: V_{n-1} y L_n.

Para un piso del sector de agotamiento, las ecuaciones:

$$[15.73]: \quad y_{im} - K_{im}x_{im} = 0$$

$$[15.74]: \quad L_{m+1}x_{m+1} - V_m y_{im} - r_i = 0$$

y

$$[15.75]: \quad \sum_{i=1}^{c} y_{im} - 1 = 0$$

se añadirán ahora a las ecuaciones:

$$[13.35]: \quad \bar{L}_{a+1} - V_a = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = (R + V_R) - V_R = R$$

y

$$[13.49]: \quad \frac{L_{m+1}}{R} = \frac{H_m - M_R}{H_m - h_{m+1}}$$

con las variables adicionales: V_m y L_{m+1}.

Con estos sistemas de ecuaciones ampliados para representar cada piso, el método se desarrolla ya como quedó explicado.

15.8. Consideraciones finales

15.8.1. Errores de redondeo

Los que se acarrean al limitar el número de cifras significativas de los valores de las variables.

— Si se trata de componentes muy ligeros o muy pesados:
  Los que se cometen con los primeros en los cálculos descendentes desde condensador a caldera o con los segundos, desde caldera a condensador, resultan despreciables.
— Si se trata de componentes de volatilidad intermedia:
  Pueden ser de consideración.

15.8.2. Temperaturas de burbuja, rocío y convergencia

— Normalmente las temperaturas de burbuja proporcionan convergencia satisfactoria siempre que no se trate de un sistema compuesto casi exclusivamente por componentes muy ligeros, en cuyo caso pueden provocar incluso sobrecorrecciones.
— En sistemas integrados por componentes pesados, las temperaturas de rocío pueden conducir a una convergencia muy lenta.

15.8.3. Peculiaridades de los componentes unifásicos y separables

15.8.3.1. Componentes unifásicos

Componentes presentes en una sola fase:

— Unifásicos ligeros: en la fase gaseosa.
— Unifásicos pesados: en la fase líquida.

Se cumplirá:

$$\sum_L v_{L,n} = \sum_L a_L \quad , \quad \sum_p v_{p,n} = 0 \qquad [15.103]$$

$$\sum_p l_{p,m} = \sum_p a_p \quad , \quad \sum_L l_{L,m} = 0 \qquad [15.104]$$

Al aplicar el método de convergencia a componentes unifásicos, las ecuaciones indicadas sufrirán las siguientes modificaciones:

Las ecuaciones:

$$[15.30]: \quad [d_i]_{\text{corregido}} = \frac{a_i}{1 + \theta(r_i/d_i)_{\text{calculado}}}$$

y

$$[15.31]: \quad [r_i]_{\text{corregido}} = \theta\left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{calculado}} [d_i]_{\text{corregido}}$$

se aplicarán solo a los componentes distribuidos en ambas fases, es decir, para $i \neq P, L$.

Las ecuaciones:

$$[15.32]: \quad D = \sum_{i=1}^{c} [d_i]_{\text{corregido}}$$

$$[15.33]: \quad D = \sum_{i=1}^{c} \frac{a_i}{1 + \theta(r_i/d_i)_{\text{calculado}}}$$

y

$$[15.34]: \quad g(\theta) = \sum_{i=1}^{c} \frac{a_i}{1 + \theta(r_i/d_i)_{\text{calculado}}} - D = 0$$

serán ahora:

$$D - \sum_L d_L = D - \sum_L a_L = \sum_{i \neq P,L} (d_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.105]$$

$$D - \sum_L a_L = \sum_{i \neq P,L} \frac{a_i}{1 + \theta\left(\frac{r_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}}} \qquad [15.106]$$

$$g(\theta) = \sum_{i=P,L} \frac{a_i}{1 + \theta\left(\frac{r_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}}} - \left(D - \sum_L a_L\right) \qquad [15.107]$$

Análogamente, al aplicar el método θ, al cálculo de Thiele-Geddes, las ecuaciones:

$$(l_{in})_{\text{corregido}} = \tau_n \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.37]$$

$$(v_{in})_{\text{corregido}} = \sigma_n \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.38]$$

$$(v_{im})_{\text{corregido}} = \sigma_n \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.39]$$

$$(l_{im})_{\text{corregido}} = \tau_m \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.40]$$

se aplicarán solo a los componentes distribuidos, es decir para: $i \neq P, L$.

Por lo que las ecuaciones:

$$L_n = \tau_n \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.41]$$

$$V_n = \sigma_n \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.42]$$

$$V_m = \sigma_m \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.43]$$

$$l_m = \tau_m \sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.44]$$

serán ahora:

$$L_n = \tau_n \sum_{i \neq P, L}^{c} \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.108]$$

$$V_n = \sigma_n \sum_{i \neq P, L}^{c} \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} + \sum_{L} a_L \qquad [15.109]$$

$$V_m = \sigma_m \sum_{i \neq P, L}^{c} \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}} \qquad [15.110]$$

$$l_m = \tau_m \sum_{i \neq P, L}^{c} \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}} + \sum_{P} a_p \qquad [15.111]$$

Combinando cada una de las Ecuaciones [15.37], [15.38], [15.39] y [15.40] para $i \neq P, L$ con las correspondientes Ecuaciones [15.108], [15.109], [15.110] y [15.111] y eliminando τ y σ, (despejándolos de las Ecuaciones [15.108] a [15.111], y sustituyéndolos en las cuatro Ecuaciones [15.37], a [15.40]), se tiene:

$$(x_{in})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i \neq P, L} \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}} \qquad [15.112]$$

$$(y_{in})_{\text{corregido}} = \left(\frac{V_n - \sum_{L} a_L}{V_n}\right) \frac{\left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i \neq P, L} \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}} \qquad [15.113]$$

$$(y_{im})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i \neq P,L} \left(\frac{v_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}} \qquad [15.114]$$

$$(x_{im})_{\text{corregido}} = \left(\frac{L_m - \sum_p a_p}{L_m}\right) \frac{\left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i \neq P,L} \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}} \qquad [15.115]$$

y recordando también las ecuaciones:

[13.6]: $$y_{i,p} = \frac{v_{i,p}}{V_p} = \frac{v_{i,p}}{\sum_i v_{i,p}} \quad , \quad \sum_L y_{Ln} = \frac{\sum v_{Ln}}{V_n} = \frac{\sum a_L}{V_n} \qquad [15.116]$$

y

[13.7]: $$x_{i,p} = \frac{l_{i,p}}{L_p} = \frac{l_{i,p}}{\sum_i l_{i,p}} \quad , \quad \sum_P x_{pm} = \frac{\sum l_{pm}}{L_m} = \frac{\sum a_p}{L_m} \qquad [15.117]$$

cuando se alcanza la convergencia, al hacerse:

$$\tau = \sigma = 1$$

en las Ecuaciones [15.108], [15.109] , [15.110] y [15.111], estas expresiones son de los respectivos caudales molares finales, pero suprimiendo tales factores pueden utilizarse para evaluar los mismos, muy aproximadamente, en todo momento.

Las ecuaciones:

[13.18]: $$\bar{V}_a \bar{y}_{i,a} - L_{a+1} x_{i,a+1} = \cdots = V_n y_{i,n} - L_{n+1} x_{i,n+1} = \\ = \cdots = (D + L_D) y_{i,M+N} - L_D x_{i,D} = D z_{i,D}$$

y

[13.26]: $$\frac{v_{in}}{d_i} = A_{i,n+1} \frac{v_{i,n+1}}{d_i} + 1$$

representan las funciones de la temperatura que al anularse conducen a las temperaturas de burbuja y rocío respectivamente, cuando el sistema presenta componentes unifásicos.

Puede observarse que en las dos funciones aparecen fracciones molares en ambas fases que deberán evaluarse mediante las Ecuaciones [15.112], [15.113], [15.114], [15.115], [15.116] y [15.117].

15.8.3.2. Componentes separables

Aparecen en ambas fases en la vecindad del piso de alimentación, pero que son separables en los dos sectores de la columna, abandonando la misma por el destilado o por el residuo.

Son detectables de varias formas:

— Si r_i/d_i, es menor que un cierto valor predeterminado, el componente i es un compuesto separable ligero para el que:

$$r_i = 0 \quad \text{y} \quad d_i = a_i$$

Para los componentes separables ligeros los caudales molares individuales en el sector de enriquecimiento se calculan mediante las ecuaciones:

$$[13.26]: \quad \frac{v_{in}}{d_i} = A_{i,n+1}\frac{v_{i,n+1}}{d_i} + 1$$

sus caudales molares en el sector de agotamiento se calculan mediante la ecuación:

$$[13.62]: \quad \frac{v_{i,a} + a_{i,V}}{d_i} = \frac{l_{i,a+1}}{d_i} + 1$$

que se simplifica al ser: $\frac{a_{iV}}{d_i} = 1$.

Análogamente:

Los caudales molares individuales de los componentes separables en el sector de agotamiento se calculan mediante la ecuación:

$$[13.44]: \quad \frac{l_{i,m+1}}{r_i} = S_{i,m}\frac{l_{i,m}}{r_i} + 1$$

sus caudales molares en el sector de enriquecimiento se calculan mediante la ecuación:

$$[13.72]: \quad \frac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{r_i} = S_{i,a}\frac{l_{ia}}{r_i} + 1$$

que se simplifica al ser: $\frac{a_{iL}}{r_i} = 1$.

Al detectarse los componentes separables ligeros en los cálculos ascendentes desde la caldera al piso de alimentación, por llegarse a un piso tal que $\frac{L_{im}}{r_i}$ es mayor que un valor predeterminado, el componente se considera separable ligero, descartándose todas las razones (L_{im}/r_i) encontradas en los mismos, calculándose todos sus caudales molares individuales con las ecuaciones:

$$[13.26]: \quad \frac{v_{in}}{d_i} = A_{i,n+1}\frac{v_{i,n+1}}{d_i} + 1$$

y

$$[13.62]: \quad \frac{v_{i,a} + a_{i,V}}{d_i} = \frac{l_{i,a+1}}{d_i} + 1$$

Análogamente, si en los cálculos descendentes desde el condensador al piso de alimentación, se llega a un piso tal que $\frac{v_{in}}{d_i}$ es mayor que un valor predeterminado, el componente se considera separable pesado, descartándose todas las razones (v_{in}/d_i) encontradas en los mismos, calculándose todos sus caudales molares individuales con las ecuaciones:

$$[13.44]: \quad \frac{l_{i,m+1}}{r_i} = S_{i,m}\frac{l_{i,m}}{r_i} + 1$$

y

$$[13.72]: \quad \frac{l_{i,a+1} + a_{iL}}{r_i} = S_{i,a}\frac{l_{ia}}{r_i} + 1$$

Las ecuaciones desarrolladas para los componentes distribuidos son aplicables a los componentes separables, si los términos de aquellas que se hacen indeterminados para estos se sustituyen por sus equivalentes.

Así en la ecuación:

$$[15.113]: \quad (y_{in})_{\text{corregido}} = \left(\frac{V_n - \sum_L a_L}{V_n}\right) \frac{\left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i \neq P,L} \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}$$

el término:

$$\left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}$$

se hace indeterminado para un componente separable pesado, al ser:

$$(d_i)_{\text{calculado}} = (d_i)_{\text{corregido}} = 0$$

Recordando la ecuación:

$$[15.29]: \quad \left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{corregido}} = \theta \left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{calculado}}$$

Su equivalente sería:

$$\left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} = \left(\frac{v_{in}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} \left(\frac{r_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} =$$

$$= \left[\left(\frac{v_{in}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} \left(\frac{r_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}}\right] \cdot \left[\frac{1}{\theta}\left(\frac{d_i}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}\right] =$$

$$= \frac{1}{\theta}\left(\frac{v_{in}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}} = \frac{(v_{in})_{\text{calculado}}}{\theta} \qquad [15.118]$$

ya que:

$$(r_i)_{\text{calculado}} = (r_i)_{\text{corregido}} = a_i$$

para un componente separable pesado.

Del mismo modo, el término:

$$\left(\frac{l_{in}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}$$

de la ecuación:

$$[15.115]: \quad (x_{im})_{\text{corregido}} = \left(\frac{L_m - \sum_P a_p}{L_m}\right) \frac{\left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i \neq P,L} \left(\frac{l_{im}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}$$

indeterminado para un componente separable ligero, al ser:

$$(r_i)_{\text{calculado}} = (r_i)_{\text{corregido}} = 0$$

tendrá por expresión equivalente:

$$\left(\frac{l_{in}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}} = \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} \left(\frac{d_i}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}} =$$

$$= \left[\left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} \left(\frac{d_i}{r_i}\right)_{\text{calculado}}\right] \cdot \left[\theta \left(\frac{r_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}\right] =$$

$$= \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} = \theta (l_{in})_{\text{calculado}} \qquad [15.119]$$

ya que:

$$(d_i)_{\text{calculado}} = (d_i)_{\text{corregido}} = a_i$$

para un componente separable ligero.

15.8.4. Columnas complejas

Nos ocuparemos del caso de una nueva corriente lateral, B, de extracción de producto líquido y cuyos caudales individuales serán negativos. Solo se incrementará en una unidad el número de variables independientes de la columna global, pudiendo utilizarse esta libertad adicional para fijar precisamente el caudal B de la corriente en cuestión.

15.8.4.1. Método de convergencia θ

Como habitualmente, cada tanteo finalizará con el cálculo de las razones de caudales molares individuales:

$$\frac{r_i}{d_i} \quad , \quad \frac{b_i}{d_i}$$

que servirán de base, mediante la ecuación:

$$[13.93]: \quad d_i = \frac{a_i + b_i}{1 + \dfrac{r_i}{d_i}} = \frac{a_i}{1 + \dfrac{r_i}{d_i} - \dfrac{b_i}{d_i}}$$

que en este caso dado el signo negativo de B será:

$$d_i = \frac{a_i}{1 + \dfrac{r_i}{d_i} + \dfrac{b_i}{d_i}} = \frac{a_i}{1 + \dfrac{r_i}{d_i}\left(1 + \dfrac{b_i}{r_i}\right)} \qquad [15.120]$$

para llegar a los nuevos valores de:

$$d_i \quad , \quad b_i \quad \text{y} \quad r_i$$

del nuevo tanteo, hasta que se cumplan las condiciones:

$$\sum d_i = D \quad , \quad \sum b_i = B \quad \text{y} \quad \sum r_i = R$$

Paralelamente a la ecuación:

$$[15.29]: \quad \left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{corregido}} = \theta \left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{calculado}}$$

Se definirán ahora dos factores correctores θ_1 y θ_2 como sigue:

$$\left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{corregido}} = \theta_1 \left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{calculado}} \qquad i \neq P, L \qquad [15.121]$$

$$\left[\frac{b_i}{d_i}\right]_{\text{corregido}} = \theta_2 \left[\frac{b_i}{d_i}\right]_{\text{calculado}} \qquad i \neq P, L \qquad [15.122]$$

Ecuaciones con las que la Ecuación [15.120], proporciona los valores corregidos de:

$$d_i \quad , \quad b_i \quad \text{y} \quad r_i$$

a utilizar en el próximo tanteo:

$$(d_i)_{\text{corregido}} = \frac{a_i}{1 + \theta_1 \left(\frac{r_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}} + \theta_2 \left(\frac{b_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}}}, \quad i \neq P, L \qquad [15.123]$$

Y de las Ecuaciones [15.121], [15.122] y [15.123], se deduce:

$$(r_i)_{\text{corregido}} = \theta_1 \left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}, \quad i \neq P, L \qquad [15.124]$$

$$(b_i)_{\text{corregido}} = \theta_2 \left[\frac{b_i}{d_i}\right]_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}, \quad i \neq P, L \qquad [15.125]$$

El requisito de que:

$$\sum (d_i)_{\text{corregido}} = D \quad , \quad \sum (b_i)_{\text{corregido}} = B$$

conducirá, paralelamente a las ecuaciones:

$$[15.105]: \quad D - \sum_L d_L = D - \sum_L a_L = \sum_{i \neq P, L} (d_i)_{\text{corregido}}$$

$$[15.106]: \quad D - \sum_L a_L = \sum_{i \neq P, L} \frac{a_i}{1 + \theta \left(\frac{r_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}}}$$

$$[15.107]: \quad g(\theta) = \sum_{i = P, L} \frac{a_i}{1 + \theta \left(\frac{r_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}}} - \left(D - \sum_L a_L\right)$$

y a las dos funciones:

$$D - \sum_L d_L = D - \sum_L a_L = \sum_{i \neq P,L} (d_i)_{\text{corregido}} = \sum_{i \neq P,L} \frac{a_i}{1 + \theta_1 \left(\frac{r_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}} + \theta_2 \left(\frac{b_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}}} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad g_1(\theta_1, \theta_2) = \sum_{i \neq P,L} \frac{a_i}{1 + \theta_1 \left(\frac{r_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}} + \theta_2 \left(\frac{b_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}}} - \left(D - \sum_L a_L\right) \qquad [15.126]$$

$$B - \sum_P b_P = \sum_{i \neq P,L} (b_i)_{\text{corregido}} = \sum_{i \neq P,L} \theta_2 \left(\frac{b_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}} \frac{a_i}{1 + \theta_1 \left(\frac{r_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}} + \theta_2 \left(\frac{b_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}}} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad g_2(\theta_1, \theta_2) = \sum_{i \neq P,L} \frac{a_i \theta_2 \left(\frac{b_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}}}{1 + \theta_1 \left(\frac{r_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}} + \theta_2 \left(\frac{b_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}}} - \left(B - \sum_P a_P\right) \qquad [15.127]$$

que constituye un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas θ_1 y θ_2.

Las soluciones deseadas son los valores positivos de θ_1 y θ_2 que hacen que g_1 y g_2 se anulen simultáneamente.

Se procede por tanteos:

— En el 1.º ($n = 1$), se prueba si los valores $\theta_1 = 1$ y $\theta_2 = 1$, anulan las funciones [15.126] y [15.127].

— En el 2.º ($n = 2$), se prueban los valores θ_1 y θ_2 que resultan de resolver el sistema de ecuaciones de Newton-Raphson:

$$\theta = g_1 + \frac{\partial g_1}{\partial \theta_1}(\theta_{1_{n+1}} - \theta_{2,n}) + \frac{\partial g_1}{\partial \theta_2}(\theta_{2n+1} - \theta_{1n}) \qquad [15.128]$$

$$\theta = g_2 + \frac{\partial g_2}{\partial \theta_1}(\theta_{1_{n+1}} - \theta_{1,n}) + \frac{\partial g_2}{\partial \theta_2}(\theta_{2n+1} - \theta_{2n}) \qquad [15.129]$$

en los que los valores de g_1, g_2, $\frac{\partial g_1}{\partial \theta_1}$, $\frac{\partial g_1}{\partial \theta_2}$, $\frac{\partial g_2}{\partial \theta_1}$ $\frac{\partial g_2}{\partial \theta_2}$, se evalúan para $\theta_{1n} = 1$ y $\theta_{2n} = 1$, correspondientes al primer tanteo.

— Reiteradamente con las Ecuaciones [15.128] y [15.129], se van encontrando las parejas de valores θ_1 y θ_2, que se ensayan para ver si anulan las funciones [15.126] y [15.127], hasta alcanzar la precisión deseada.

— Si para algún tanteo resultasen valores negativos de θ_1 y θ_2, se utilizarían en vez de ellos, los valores mitad de los previamente supuestos.

Se han propuesto otros métodos para la evaluación de las derivadas de g_1 y g_2.

Si la corriente lateral B, que se extrae de la columna está por debajo de la corriente alimento, como en el caso que se considera, se comprende que en la Ecuación [15.127], resultará:

$$\sum_P b_P = \frac{B}{B + L_G} \sum_P a_P \qquad [15.130]$$

Mientras que si la corriente B, se extrae por algún piso por encima de alimentación:

$$\sum_P b_P = 0$$

Si dicha corriente lateral B, se extrajese como vapor, habría que reemplazar en la Ecuación [15.127]:

$$\left(B - \sum_P b_P\right) \quad \text{por} \quad \left(B - \sum_L b_L\right)$$

De estar presentes componentes separables, algunos términos de las funciones [15.126] y [15.127] pueden hacerse indeterminados.

En tal caso se salva la dificultad como sigue:

— Supóngase la presencia de componentes pesados, para los que por una parte:

$$(d_i)_{\text{corregido separable pesado}} = 0 \qquad [15.131]$$

y por otra, teniendo en cuenta la ecuación de balance:

$$[13.91]: \quad a_i + b = d_i + r_i \quad \therefore \quad d_i - a_i = b_i - r_i$$

y la [15.131]:

$$b_{i\ \text{corregido separable pesado}} = \frac{a_i}{1 + (r_i/b_i)_{\text{corregido}}} \qquad [15.132]$$

$$r_{i\ \text{corregido separable pesado}} = \frac{a_i}{1 + (b_i/r_i)_{\text{corregido}}} \qquad [15.133]$$

de la división miembro a miembro de las Ecuaciones [15.124] y [15.125]

$$[15.124]: \quad (r_i)_{\text{corregido}} = \theta_1 \left[\frac{r_i}{d_i}\right]_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} \quad i \neq P, L$$

y

$$[15.125]: \quad (b_i)_{\text{corregido}} = \theta_2 \left[\frac{b_i}{d_i}\right]_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}} \quad i \neq P, L$$

se deduce:

$$\left(\frac{r_i}{b_i}\right)_{\text{corregido}} = \frac{\theta_1}{\theta_2} \left(\frac{r_i}{b_i}\right)_{\text{calculado}} \qquad [15.134]$$

por consiguiente, de las Ecuaciones [15.132] y [15.134]:

$$(b_i)_{\text{corregido separable pesado}} = \frac{a_i}{1 + \dfrac{\theta_1}{\theta_2} (r_i/b_i)_{\text{calculado}}} \qquad [15.135]$$

y de las [15.133] y [15.134]:

$$(r_i)_{\text{corregido separable pesado}} = \frac{a_i}{1 + \dfrac{\theta_2}{\theta_1} (b_i/r_i)_{\text{calculado}}} \qquad [15.136]$$

teniendo en cuenta la Ecuación [15.136], la expresión de g_2, [15.127] será ahora:

$$g_2(\theta_1, \theta_2) = \sum_{i \neq P,\ L} \frac{a_i \theta_2 \left(\frac{b_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}}}{1 + \theta_1 \left(\frac{r_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}} + \theta_2 \left(\frac{b_i}{d_i}\right)_{\text{calculado}}} + \\ + \sum_{\substack{\text{separables} \\ \text{pesados}}} \frac{a_i}{1 + \left(\frac{\theta_1}{\theta_2}\right)\left(\frac{r_i}{b_i}\right)_{\text{calculado}}} - \left(B - \sum_P b_P\right) \qquad [15.137]$$

15.8.4.2. Método de Thiele-Geddes

Nos referimos solo, al paso de sistemas con componentes distribuibles exclusivamente, que pueden aparecer en las tres corrientes D, R y B.

Datos de partida:

— Variables de diseño fijas: A; z_{iA}; T_A, P_A, P_n, P_m.
— Variables de diseño libres: D; L_D/D; N; M.
— Razones de equilibrio: $K_i = K_i(T)$, para cada P.
— Variable independiente adicional: Caudal B.

Pasos de cálculo:

1) Al efectuar el reparto aproximado de componentes del alimento entre D y R, se tendrá en cuenta la existencia de la corriente lateral B, ecuaciones:

[15.95]: $$B - R = \cdots = \bar{V}_b - L_{b+1} = \cdots = V_S - L_{S+1} = \cdots = V_a - \bar{L}_{a+1} = D - A = T$$

y

[15.96]: $$Bz_{i,B} - Rx_{i,R} = \cdots = \bar{V}_b y_{i,b} - L_{b+1}x_{i,b+1} = \cdots = V_S y_{i,S} - L_{S+1}x_{i,S+1} = \\ = \cdots = V_a y_{i,a} - \bar{L}_{a+1}\bar{x}_{i,a+1} = \cdots = Dz_{i,D} - Az_{i,A} = Tz_{i,T}$$

2) No sufre variación.

3) La Ecuación [15.8] será ahora:

$$\Delta T = \frac{T_R - T_D}{M + S + N + 1} \qquad [15.138]$$

y se llegará a las temperaturas:

$$T_n, \quad T_S, \quad T_m$$

4) Teniendo en cuenta:

[13.54]: $$\bar{L}_{a+1} = L_{a+1} + qA$$

y

[13.55]: $$\bar{v}_a = V_a + (1 - q)A$$

los caudales molares de ambas fases, constantes en cada uno de los tres sectores de la columna serán ahora, paralelamente a las Ecuaciones: [15.9], [15.10], [15.11] y [15.12]:

$$V_n = L_D + D \qquad [15.9]$$

$$L_n = L_D \qquad [15.10]$$

$$V_S = V_n - (1 - q)A \qquad [15.139]$$

$$L_S = L_n + qA \qquad [15.140]$$

$$V_m = V_S + (1 - q')B \qquad [15.141]$$

$$L_m = L_S - q'B \qquad [15.142]$$

Como B, en este caso, es corriente extraída, líquida ($q' = 1$), de las Ecuaciones [15.141] y [15.142]:

$$V_m = V_S \quad ; \quad L_m = L_S - B$$

5) Del modo indicado se calcularían ahora:

$$A_i = \frac{L_n}{V_n K_{in}}, \quad S_{iS} = \frac{V_S K_{iS}}{L_S} \quad ; \quad S_{im} = \frac{V_m K_{im}}{L_m}$$

6) y **7)** No sufren variación.

8) No sufre variación. Se llega a:

$$\frac{l_{i,a+1}}{d_i} \quad , \quad \frac{\bar{v}_{i,a}}{d_i}$$

9) y **10)** No sufren variación.

11) Se repite 10) ascendiendo piso a piso hasta llegar a b, para el que se tendrá:

$$\frac{v_{i,b}}{r_i} \quad , \quad \frac{\bar{l}_{i,b+1}}{r_i}$$

Se introducen los pasos de cálculo adicionales: 11_1), 11_2), 11_3) y 11_4).

11_1) En la columna, los tres términos de la ecuación:

$$[13.99b]: \quad \frac{L_{i,b+1}}{r_i} = \frac{\bar{v}_{i,b}}{r_i} + \left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right)$$

tienen los siguientes valores:

$$\frac{l_{i,b+1}}{r_i} = \frac{L_{b+1}(b_i/B)}{r_i} = \frac{L_{b+1}}{B}\,\frac{b_i}{r_i} \qquad [15.143]$$

$$\frac{\bar{v}_{ib}}{r_i} = \frac{v_{ib}}{r_i} = S_{ib}\,\frac{l_{ib}}{r_i} \qquad [15.144]$$

$$\left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right) = \left(1 - \frac{(-b_i)}{r_i}\right) = \left(1 + \frac{b_i}{r_i}\right) \qquad [15.145]$$

Por consiguiente de las Ecuaciones [13.99b], [13.143], [13.144] y [13.145], se deduce:

$$\frac{b_i}{r_i} = \frac{B}{L_{b+1} - B}\left(S_{ib}\,\frac{l_{ib}}{r_i} + 1\right) \qquad [15.146]$$

11_2) Teniendo en cuenta las Ecuaciones [15.144], [15.145] y [15.146] y [15.99b] se llega a:

$$\frac{l_{ib}}{r_i} = \frac{L_{b+1}}{L_{b+1} - B}\left(S_{ib}\,\frac{l_{ib}}{r_i} + 1\right) \qquad [15.147]$$

que permite calcular la razón:

$$\frac{L_{i,b+1}}{r_i}$$

11_3) Aplicando las ecuaciones:

$$[13.99]: \quad \frac{l_{i,S+1}}{r_i} = \frac{\bar{v}_{i,s}}{r_i} + \left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right)$$

y

$$[13.101]: \quad \frac{l_{i,S+1}}{r_i} = S_{i,S}\,\frac{l_{i,S}}{r_i} + \left(1 - \frac{b_i}{r_i}\right)$$

al piso $b + 2$, teniendo en cuenta, [15.145], se tendrá:

$$\frac{l_{i,b+2}}{r_i} = \frac{v_{i,b+1}}{r_i} + \left(1 + \frac{b_i}{r_i}\right) = S_{i,b+1}\,\frac{l_{i,b+1}}{r_i} + \left(1 + \frac{b_i}{r_i}\right) \qquad [15.148]$$

Ecuaciones con las que, sustituyendo en ellas los valores de las razones:

$$\frac{b_i}{r_i} \quad \text{y} \quad \frac{l_{i,b+1}}{r_i}$$

evaluadas en las dos etapas anteriores, pueden calcularse:

$$\frac{v_{i,b+1}}{r_i} \quad \text{y} \quad \frac{l_{i,b+2}}{r_i}$$

11_4) Se repite 11_3), ascendiendo piso a piso hasta llegar a a, para el que se tendrá

$$\frac{v_{i,a}}{r_i} \quad \text{y} \quad \frac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i}$$

12. Los valores de las razones de caudales individuales molares, encontrados en 8), 11_1) y 11_4) y cuales quiera de las ecuaciones: [13.85] a [13.117] permiten evaluar todas las razones:

$$\frac{r_i}{d_i}$$

con los datos encontrados en: 11_1) a 11_4), además de los indicados, también podría utilizarse la ecuación:

$$[13.119]: \quad \frac{r_i}{d_i} = \frac{\left(1 - \dfrac{a_i}{d_i}\right)\left[\Phi_{M+1,M+S-1}(A_i) + \dfrac{b_{i,L}}{b_i} - 1\right] + \Pi_{M+1,M+S}(A_i)\,\dfrac{v_{i,M+S}}{d_i}}{\dfrac{v_{i,b}}{r_i} + \dfrac{b_{i,v}}{b_i}}$$

para evaluar dichas razones.

13) Mediante la Ecuación [15.120]

$$[15.120]: \quad d_i = \frac{a_1}{1 + \dfrac{r_i}{d_i} + \dfrac{b_i}{d_i}} = \frac{a_1}{1 + \dfrac{r_i}{d_i}\left(1 + \dfrac{b_i}{r_i}\right)}$$

y las razones: $\dfrac{b_i}{r_i}$ y $\dfrac{r_i}{d_i}$.

Encontradas en 11_1) y 12), se calculan todos los caudales molares individuales:

$$d_i$$

y con d_i y (r_i/d_i, y b_i/r_i), se calculan sucesivamente r_i y b_i.

14) Se comprueba si:

$$\sum_i d_i = D \quad , \quad \sum_i b_i = B$$

De ser así habría bastado el primer tanteo para llegar a los resultados correctos. En otro caso, se procede a un nuevo tanteo como sigue, si se utiliza el método θ.

15. Aplicando el método θ, a partir de r_i/d_i, y, b_i/r_i calculados en 12) y 11_1), y evaluados los valores corregidos de d_i, r_i y b_i, se calculan las composiciones de las fases en todos los pisos mediante las expresiones:

$$[15.45]: \quad (x_{in})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\dfrac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}{\displaystyle\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}$$

$$[15.46]: \quad (y_{in})_{\text{corregido}} = \frac{\left(\dfrac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}{\displaystyle\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{in}}{d_i}\right)_{\text{calculado}} (d_i)_{\text{corregido}}}$$

$$[15.47]: \quad \frac{\bar{l}_{i,a+1}}{r_i} = \Phi_{M,R}(S_i) = \Phi_{M,1}(S_i) + \Pi_{M,R}(S_i) = \Phi_{M,1}(S_i) + S_{i,R}\Pi_{M,1}(S_i)$$

$$[15.48]: \quad \bar{L}_{a+1}\bar{h}_{a+1} - V_a H_a = L_{m+1}h_{m+1} - V_m H_m = L_1 h_1 - V_R H_R =$$
$$= (R + V_R)h_1 - V_R H_R = Rh_R - q_R = RM_R$$

y las dos similares para el sector intermedio de la columna:

$$x_{is} = \frac{\left(\dfrac{l_{is}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}{\displaystyle\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{l_{is}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}} \qquad [15.149]$$

$$y_{is} = \frac{\left(\frac{v_{is}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}}{\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{v_{is}}{r_i}\right)_{\text{calculado}} (r_i)_{\text{corregido}}} \qquad [15.150]$$

16) No sufre variación. Se llega a:

$$T_D, \quad T_n, \quad T_S, \quad T_m, \quad T_R$$

17) No sufre variación.

15.8.4.3. Método de Thiele-Geddes combinado con los balances de entalpía

En 16_1) se evaluarán también las entalpías h_S y H_S correspondientes a los pisos del sector intermedio.

Y en 16_3) las ecuaciones:

$$[13.104): \quad B\mathcal{H}_B - RM_R = \bar{V}_b\bar{H}_b - L_{b+1}h_{b+1} = \cdots = V_sH_s - L_{s+1}h_{s+1} = \cdots = V_aH_a - \bar{L}_{a+1}\bar{h}_{a+1} = \cdots = DM_D - A\mathcal{H}_A$$

o

$$[13.108]: \quad L_{s+1}\left[\sum_i H_{i,s}x_{i,s+1} - h_{s+1}\right] = B\left[\mathcal{H}_B - \sum_i H_{i,s}z_{i,B}\right] + R\left[M_R - \sum_i H_{i,s}x_{i,R}\right]$$

Permitirán el cálculo de L_{S+1}, pudiendo calcularse: V_{S+1} mediante:

$$[13.95]: \quad B - R = \bar{V}_b - L_{b+1} = \cdots = V_S - L_{S+1} = \cdots = V_a - \bar{L}_{a+1} = \cdots = D - A = T$$

15.9. Condiciones límites de operación

15.9.1. Razón de reflujo L_D/D mínima. Número de pisos infinitos

Para una razón de reflujo $(L_D/D)_{\text{mín}}$ existe en el sector de enriquecimiento una zona de conjunción que abarca infinitos pisos en los que no se observa cambios de composición de las fases entre pisos sucesivos.

Análogamente sucede en el sector de agotamiento para una razón de caudales $(V_R/R)_{\text{mínima}}$.

La zona de conjunción del sector de enriquecimiento (cuyas variables distinguiremos con el superíndice, E), se produciría después de separados los componentes más pesados que el clave pesado.

La zona de conjunción del sector de agotamiento (superíndice A), se produciría después de separados los componentes más ligeros que el clave ligero.

Por ello, cuando los componentes clave son el más ligero y el más pesado del alimento, ambas zonas de conjunción coinciden con el piso de alimentación.

Para la evaluación de la razón de reflujo $(L_D/D)_{\text{mín}}$ existen métodos rigurosos y aproximados de cálculo, que pasaremos a considerar.

15.9.1.1. Métodos rigurosos

De Lewis-Matheson.
Y de Thiele-Geddes.

— Se inician los cálculos descendientes desde el condensador con razones de reflujo L_D/D progresivamente decrecientes, hasta llegar a una que determine, antes de alcanzar el piso de alimentación, la zona de conjunción, o sea composiciones y temperaturas prácticamente iguales en pisos sucesivos.
— Se inician los cálculos ascendentes, desde la caldera, con razones de caudales $V_R/\boldsymbol{R}$ progresivamente decrecientes, hasta llegar a una que determine, antes de alcanzar, a, la zona de conjunción, o sea composiciones y temperaturas prácticamente iguales en pisos sucesivos.
— Se llegará a las dos zonas de conjunción no coincidentes con a, cuando el alimento contenga componentes más ligeros que el clave ligero y más pesados que el clave pesado.
— De faltar los componentes más ligeros que el clave ligero, la zona de conjunción de agotamiento coincidirá con el piso de alimentación. De faltar los componentes más pesados que el clave pesado, la zona de conjunción de enriquecimiento coincidirá con el piso de alimentación.
— Localizadas las dos zonas de conjunción se procederá de una de las dos formas siguientes:

- Se modifica la composición del líquido, encontrada para la zona de conjunción de agotamiento, determinada en los cálculos ascendentes, incorporándole:
  - Los componentes del alimento más ligeros que el clave ligero: Trazas del más volátil de ellos y cantidades algo mayores de los restantes, de acuerdo con sus volatilidades y siempre inferiores sus fracciones molares en la corriente alimento. Se prosiguen los cálculos ascendentes hasta llegar a otra (composición de líquido) concordante con la del alimento.

    Se incorpora éste mediante las ecuaciones:

$$[13.56a]: \quad \bar{l}_{i,a+1} = l_{i,a+1} + a_{i,L}$$

    o

$$[13.57a]: \quad \bar{v}_{i,a} = v_{i,a} + a_{i,V}$$

    Prosiguiéndose los cálculos ascendentes hasta que desaparezcan los componentes más fijos que el clave pesado. En este momento se comparan las composiciones alcanzadas por las fases líquidas o vapor con las correspondientes a la zona de conjunción de enriquecimiento a las que se llegó en los cálculos descendentes desde el condensador.

    Si la concordancia no es satisfactoria, se repite el tanteo con una razón de reflujo L_D/D algo inferior y así sucesivamente hasta llegar a la razón mínima buscada.
- Se modifica la composición del líquido encontrada para la zona de conjunción de enriquecimiento en los cálculos descendentes incorporándole:
  - Los componentes del alimento más pesados que el clave pesado: Trazas del más pesado de ellos y cantidades algo mayores de los restantes, de acuerdo con sus volatilidades y siempre inferiores a sus fracciones molares en la corriente alimento.

    Se prosiguen los cálculos descendentes hasta llegar a otra composición de líquido concordante con la del alimento.

Se incorporará éste mediante las ecuaciones:

$$[13.56a]: \quad \bar{l}_{i,a+1} = l_{i,a+1} + a_{i,L}$$

o

$$[13.57a]: \quad \bar{v}_{i,a} = v_{i,a} + a_{i,V}$$

Prosiguiéndose los cálculos descendentes hasta que desaparezcan los componentes más volátiles que el clave ligero.

En ese momento se comparan las composiciones alcanzadas para las fases líquida, o, vapor, con las correspondientes a la zona de conjunción de agotamiento, a la que se llegó en los cálculos ascendentes desde la caldera.

Si la concordancia no es satisfactoria, se repite el tanteo con una razón de reflujo L_D/D, algo inferior y así sucesivamente hasta llegar a la razón de reflujo mínima buscada.

15.9.1.2. Métodos aproximados

Se basan en la correlación de las composiciones y temperaturas de ambas fases en las zonas de conjunción, con las correspondientes al alimento, destilado y residuo:

Método de Brown-Martin

Proporciona valores algo superiores a los verdaderos. Supone que las razones (x_{cl}/x_{cp}), en las zonas de conjunción de enriquecimiento y agotamiento, son iguales al valor de dicha razón en la porción líquida del alimento.

Como quiera que en las regiones de la columna comprendida entre el piso de alimentación y cada una de las zonas de conjunción se eliminan los componentes más fijos que el clave pesado (en la superior) y los más ligeros que el clave ligero (en la inferior), se comprende que siempre:

$$\left.\begin{array}{l} \text{La razón } \left(\dfrac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)^E \text{ será algo mayor} \\ \text{y la razón } \left(\dfrac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)^A \text{ será algo menor} \end{array}\right\} \text{que } \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right) \text{ en la porción líquida del alimento}$$

De ahí que la suposición indicada sea solo aproximada y por ello que la razón de reflujo mínima que se determina sea siempre algo superior a la real.

Las ecuaciones:

$$[13.18]: \quad V_n y_{in} - L_{n+1} x_{in+1} = \cdots = Dz_{iD}$$

y

$$[13.36]: \quad L_{m+1} x_{im+1} - V_m y_m = \cdots = Rx_{iR}$$

Aplicadas a cada una de las zonas de conjunción que corresponda, de enriquecimiento y componente clave pesado por una parte, y de agotamiento y componente clave ligero por otra, conducen a:

$$V^E y^E_{cp} - L^E x^E_{cp} = Dz_{cp_D} \qquad [15.151]$$

$$L^A x^A_{cl} - V^A y^A_{cl} = Rx_{cl_R} \qquad [15.152]$$

Despreciando en primera aproximación los segundos miembros de ambas ecuaciones, dada su pequeñez y recordando el significado de las razones de equilibrio, de las Ecuaciones [15.151] y [15.152] se deduce:

$$\left(\frac{L}{V}\right)^E = \left(\frac{L}{V}\right)_{n,\,\text{mín}} \cong \left(\frac{y}{x}\right)^E_{cp} = K^E_{cp} \qquad [15.153]$$

$$\left(\frac{L}{V}\right)^A = \left(\frac{L}{V}\right)_{m,\,\text{mín}} \cong \left(\frac{y}{x}\right)^A_{cl} = K^E_{cp} \qquad [15.154]$$

Para la zona de conjunción de enriquecimiento, de las ecuaciones:

$$[13.3]: \quad y_{ip} = K_{ip}x_{ip} \quad \therefore \quad y^E_i = K^E_i x^E_i$$

$$[13.17]: \quad \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = D \quad \therefore \quad V_n = L_{n+1} + D$$

y

$$[13.18]: \quad \cdots = V_n y_{in} - L_{n+1}x_{in+1} = \cdots = Dz_{iD} \quad \therefore \quad (D + L)K^E_i x^E_i - Lx^E_i = Dz_{iD}$$

Resulta:

$$x^E_i = \frac{Dz_{iD}}{K^E_i D + L(K^E_i - 1)} \quad ; \quad \sum x^E_i = 1 \qquad [15.155]$$

paralelamente, para la zona de conjunción de agotamiento de las ecuaciones:

$$[13.3]: \quad y_{ip} = K_{ip}x_{ip}$$

$$[13.35]: \quad \bar{L}_{a+1} - V_a = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = (R + V_R) - V_R = R$$

y

$$[13.36]: \quad \bar{L}_{a+1}\bar{x}_{i,a+1} - V_a y_{i,a} = \cdots = L_{m+1}x_{i,m+1} - V_m y_{i,m} = \cdots = (R + V_R)x_{i,1} - V_R y_{i,R} = Rx_{i,R}$$

Resulta:

$$x^A_i = \frac{Rx_{iR}}{RK^A_i + L(1 - K^A_i)} \quad ; \quad \sum x^A_i = 1 \qquad [15.156]$$

Las Ecuaciones [15.153], [15.154], [15.155] y [15.156] permiten el desarrollo del método del siguiente modo:

1)) Para ambos sectores de la columna se suponen unas:

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{n,\,\text{mín}} \quad \text{y} \quad \left(\frac{L}{V}\right)_{m,\,\text{mín}}$$

que corresponderán a la razón $(L_D/D)_{\text{mín}}$, que se desea encontrar y a la condición térmica de la corriente alimento, q, y a partir de ellas, teniendo en cuenta las ecuaciones:

$$[15.153]: \quad \left(\frac{L}{V}\right)^E = \left(\frac{L}{V}\right)_{n,\,\text{mín}} \cong \left(\frac{y}{x}\right)^E_{cp} = K^E_{cp}$$

y

$$[15.154]: \quad \left(\frac{L}{V}\right)^{A} = \left(\frac{L}{V}\right)_{m,\,\text{mín}} \cong \left(\frac{y}{x}\right)_{cl}^{A} = K_{cl}^{A}$$

se estiman aproximadamente:

$$K_{cp}^{E} \quad , \quad K_{cl}^{A}$$

2) Mediante K_{cp}^{E} y K_{cl}^{A} estimados en **1)** se buscan las temperaturas correspondientes.

•Puesto que [15.153] y [15.154] son solo aproximadas, (al contener el destilado algo de componente clave pesado y el residuo algo de componente clave ligero), la suposición hecha en la Ecuación [15.151] y [15.152] para pasar a las Ecuaciones [15.153] y [15.154] también lo es. Se estimarán las temperaturas:

$$T^{E} \quad \text{y} \quad T^{A}$$

ligeramente superior e inferior a las que estrictamente corresponden a los citados valores de K_{cp}^{E} y K_{cl}^{A}.

3) A las presiones que correspondan y a las temperaturas: T^{E} y T^{A}, con auxilio de los datos de equilibrio, se estiman todas las K_i^{E} de todos los componentes excepto del clave pesado y de los más pesados que él, y todas las: K_i^{A}, de todos los componentes excepto del clave ligero y los más ligeros que él.

4) Mediante las ecuaciones:

$$[13.5]: \quad x_i^{E} = \frac{Dz_{iD}}{K_i^{E}D + L(K_i^{E} - 1)} \quad ; \quad \sum_i x_i^{E} = 1$$

y

$$[13.6]: \quad x_i^{A} = \frac{Rx_{iR}}{RK_i^{A} + L(1 + K_i^{A})} \quad ; \quad \sum_i x_i^{A} = 1$$

se calculan:

$$x_i^{E}, \quad x_i^{A} \text{ en ambas zonas de conjunción}$$

Las fracciones molares:

$$x_{cp}^{E} \quad \text{y} \quad x_{cl}^{A}$$

se evalúan por diferencia.

5) Se suponen los nuevos valores para: $\left(\frac{L}{V}\right)_{n,\,\text{mín}}$ y $\left(\frac{L}{V}\right)_{m,\,\text{mín}}$ y se repiten las etapas 1), a, 4).

6) Se representan las razones:

$$\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)^{E} \text{ frente a } \left(\frac{L}{V}\right)_{n,\,\text{mín}}$$

$$\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)^{A} \text{ frente a } \left(\frac{L}{V}\right)_{m,\,\text{mín}}$$

que las determinarán (Figura 15.3):

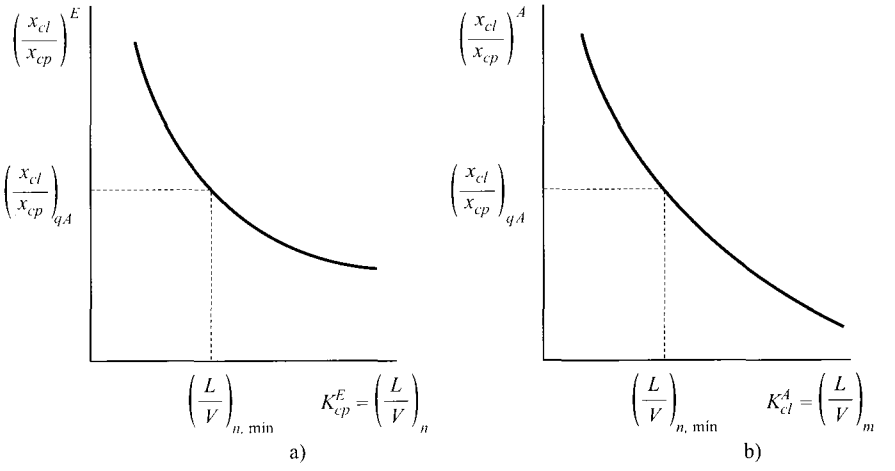


Figura 15.3. Representación gráfica de las razones molares de los componentes clave ligero y clave pesado:

a) $\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)^E$ frente a $\left(\frac{L}{V}\right)_{n,\,\text{mín}}$ y b) $\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)^A$ frente a $\left(\frac{L}{V}\right)_{m,\,\text{mín}}$.

7) Las abscisas de los puntos de las curvas cuyas ordenadas son:

$$\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_{qA}$$

se toman como las razones de reflujo mínimas en cada sector:

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{n,\,\text{mín}} \quad \text{y} \quad \left(\frac{L}{V}\right)_{m,\,\text{mín}}$$

8) Como las dos razones por reflujo mínimas de ambos sectores que resultan no son consistentes por no aparecer en las dos zonas de conjunción los mismos componentes, se tomará el mayor de los dos valores que corresponderá al sector de la columna en el que la rectificación es más difícil.

También podría operarse como sigue:

Se evalúa primeramente el número de pisos mínimo que corresponde a una razón de reflujo infinita.

El sector de columna con mayor número de pisos mínimo, representará el de rectificación más difícil, evaluándose solamente para él, del modo indicado, la razón de reflujo mínima.

Método de Underwood

Se suponen:

— L y V constantes en cada sector de la columna.
— Volatilidades relativas constantes para toda la columna, de todos los componentes del alimento respecto a uno de ellos, tomado como referencia, a la temperatura media de la columna.

Underwood deduce las ecuaciones:

$$\frac{(\alpha_1 x_1)_A}{\alpha_1 - \theta} + \frac{(\alpha_2 x_2)_A}{\alpha_2 - \theta} + \cdots + \frac{(\alpha_c x_c)_A}{\alpha_c - \theta} = \sum_{i=1}^{c} \frac{(\alpha_i x_i)_A}{\alpha_i - \theta} = 1 - q_H \qquad [15.157]$$

$$\frac{(\alpha_1 x_1)_D}{\alpha_1 - \theta} + \frac{(\alpha_2 x_2)_D}{\alpha_2 - \theta} + \cdots + \frac{(\alpha_c x_c)_D}{\alpha_c - \theta} = \sum_{i=1}^{c} \frac{(\alpha_i x_i)_D}{\alpha_i - \theta} = \left(\frac{L_D}{D}\right)_{\text{mín}} + 1 \qquad [15.158]$$

en las que:

α_i = Representa las volatilidades relativas respecto al clave pesado o al más fijo de la mezcla (normalmente), a la temperatura media de la columna.

q_H = La razón: (calor necesario para vaporizar un mol de de alimento)/(calor latente de vaporización).

θ = Representa las soluciones de la Ecuación [15.157] comprendidas entre las dos volatilidades relativas de los componentes clave ligero y pesado, (pues al ser dicha ecuación de grado c, tendrá, c, soluciones).

Si los componentes clave ligero y pesado son de volatilidades sucesivas (no existen interclaves), solo habrá una solución de la Ecuación [15.157] que cumple la condición indicada:

$$\alpha_{cl} > \theta > \alpha_{cp} \qquad [15.159]$$

Bastará sustituir este valor de θ en la Ecuación [15.158] para poder despejar la razón de reflujo $(L_D/D)_{\text{mín}}$ buscada.

Si existiera un solo componente interclave, habría dos soluciones θ, de la Ecuación [15.157] que cumplirían:

$$\alpha_{cl} > \theta_1 > \alpha_{ic} \qquad [15.160]$$

$$\alpha_{ic} > \theta_1 > \alpha_{cp} \qquad [15.161]$$

Se suponen despreciables las posibles cantidades de componentes más fijos que el clave pesado en el destilado y se sustituyen las dos soluciones θ_1 y θ_2 en la Ecuación [15.158]:

$$\sum_{i \neq ic}^{d} \frac{(\alpha_i x_i)_D}{\alpha_i - \theta_1} + \frac{\alpha_{ic} x_{icD}}{\alpha_{ic} - \theta_1} = \left(\frac{L_D}{D}\right)_{\text{mín}} + 1 \qquad [15.162]$$

$$\sum_{i \neq ic}^{d} \frac{(\alpha_i x_i)_D}{\alpha_i - \theta_2} + \frac{\alpha_{ic} x_{icD}}{\alpha_{ic} - \theta_2} = \left(\frac{L_D}{D}\right)_{\text{mín}} + 1 \qquad [15.163]$$

Sistema de 2 ecuaciones con dos incógnitas: $(L_D/D)_{\text{mín}}$ y x_{icD} que podrán ser evaluadas.

Del mismo modo, si los componentes interclaves fueran dos, serían tres las soluciones de la Ecuación [15.157] comprendidas entre las volatilidades α_{cl} y α_{cp} sustituidas dichas tres soluciones en [15.158], se obtendría un sistema de 3 ecuaciones con 3 incógnitas: $(L_D/D)_{\text{mín}}$, $x_{ic_{1D}}$ y $x_{ic_{2D}}$.

Método de Colburn

Es el de mayor precisión. Se seguirá ordenadamente las etapas que se explican a continuación.

1) Se establecen las composiciones aproximadas de D y R.

Se supone una $\left(\frac{L}{V}\right)_{n,\text{mín}}$ y se estiman las temperaturas de las dos zonas de conjunción: T^E y T^A.

Bien por el procedimiento de Brown-Martin, o mediante la siguiente hipótesis:

$$T^E = T_D + \frac{T_R - T_D}{3} \qquad [15.164]$$

$$T^A = T_R - \frac{T_R - T_D}{3} \qquad [15.165]$$

2) Suponiendo que A tenga 6 componentes: 1, 2, 3 = cl, 4 = cp, 5 y 6 la composición aproximada en la zona de conjunción de enriquecimiento se estima del siguiente modo:

$$l_1^E = \frac{d_1}{\alpha_{1,cp}^E - 1 + \alpha_{1,cp}^E \dfrac{d_{cp}}{l_{cp}^E}} \qquad [15.166]$$

$$l_2^E = \frac{d_2}{\alpha_{2,cp}^E - 1 + \alpha_{2,cp}^E \dfrac{d_{cp}}{l_{cp}^E}} \qquad [15.167]$$

$$l_{cl}^E = \frac{d_{cl}}{\alpha_{cl,cp}^E - 1 + \alpha_{cl,cp}^E \dfrac{d_{cp}}{l_{cp}^E}} \qquad [15.168]$$

$$l_{cp\ \text{provisional}}^E = \left(\frac{x_{cp}}{x_{cl}}\right)_A \frac{d_{cl}}{\alpha_{cl,cp}^E - 1} \qquad [15.169]$$

$$l_5^E = l_6^E = 0 \qquad [15.170]$$

para separaciones muy agudas $x_{cp_D} < 0{,}005$, d_{cp} suele ser tan pequeño que las Ecuaciones [15.166] a [15.168] se simplifican notablemente, al poder despreciar el último término de los denominadores de sus segundos miembros.

En cualquier caso, los datos de partida (composición del alimento, etc.) y los estimados en la etapa anterior, permiten evaluar la composición del líquido de la zona de conjunción de enriquecimiento, Ecuaciones [15.166] a [15.169], bien entendido que el caudal molar individual l_{cp} se evalúa definitivamente en la etapa 6).

3) La composición de la zona de conjunción de agotamiento se determina del siguiente modo:

$$l_1^A = l_2^A = 0 \qquad [15.171]$$

$$l_{cl\ \text{provisional}}^A = \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_A \frac{r_{cp}}{1 - \alpha_{cp,cl}^A} \qquad [15.172]$$

$$l_{cp}^A = \frac{r_{cp}}{1 - \alpha_{cp,cl}^A + \alpha_{cp,cl}^A \dfrac{r_{cl}}{l_{cl}^A}} \qquad [15.173]$$

$$l_5 = \frac{r_5}{1 - \alpha^A_{5,cl} + \alpha^A_{5,cl}\dfrac{r_{cl}}{l^A_{cl}}} \qquad [15.174]$$

$$l_6 = \frac{r_6}{1 - \alpha^A_{6,cl} + \alpha^A_{6,cl}\dfrac{r_{cl}}{l^A_{cl}}} \qquad [15.175]$$

para separaciones muy agudas $x_{cl_R} < 0{,}05$, r_{cd} suele ser tan pequeño que las Ecuaciones [15.173] a [15.175] se simplifican notablemente, al poder despreciar el último término de los denominadores de sus segundos miembros.

En cualquier caso los datos disponibles permiten evaluar la composición del líquido de la zona de conjunción de agotamiento, Ecuaciones [15.172] a [15.175], bien entendido que el caudal molar individual l^A_{cl} se evalúa definitivamente en la etapa 6).

4) Para todos los componentes más volátiles que el clave ligero, (en el caso que se considera 1) y 2)), se evalúan las expresiones:

$$\frac{(\alpha_{cl,cp} - 1)}{\alpha_{1,cp}} \quad \text{y} \quad \frac{(\alpha_{cl,cp} - 1)\alpha_{cl,cp}}{\alpha_{2,cp}}$$

y mediante la curva de la Figura 15.4 se leen los factores de corrección c^E_1 y c^E_2 con los que se calcula la suma:

$$\sum_{i+2} c^E l^E = (c_1 l_1)^E + (c_2 l_2)^E \qquad [15.176]$$

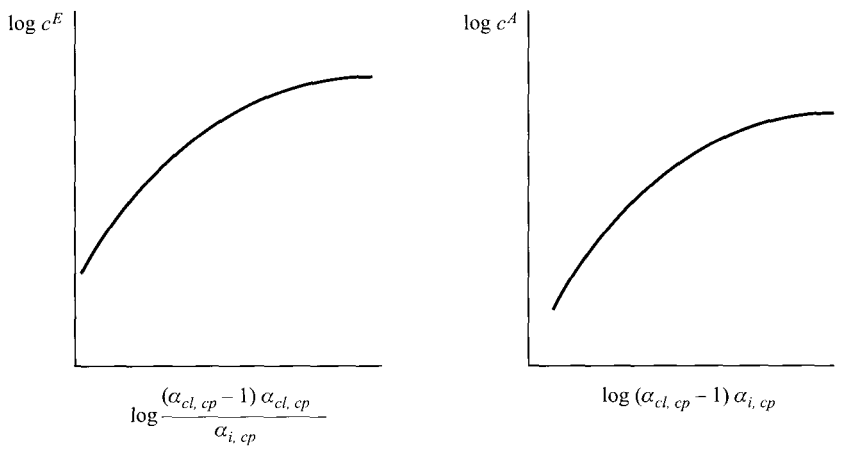


Figura 15.4. Representación gráfica de:

a) $\log c^E$ frente a $\log \dfrac{(\alpha_{cl,cp} - 1)\alpha_{cl,cp}}{\alpha_{i,cp}}$; b) $\log c^A$ frente a $\log (\alpha_{cl,cp} - 1)\alpha_{i,cp}$.

5) Para todos los componentes más pesados que el clave pesado, (en el caso que se considera 5) y 6)), se evalúan las expresiones:

$$(\alpha_{cl,cp} - 1)\alpha_{5,cp} \quad \text{y} \quad (\alpha_{cl,cp} - 1)\alpha_{6,cp}$$

y mediante la curva de la Figura 15.4, se leen los factores de corrección c_5^A y c_6^A con los que se calcula la suma:

$$\sum_{5+6} c^A \alpha_{i,cp} l^A = (c_5 \alpha_{5,cp} l_5)^A + (c_6 \alpha_{6,cp} l_6)^A \qquad [15.177]$$

6) Se corrigen definitivamente los dos caudales molares individuales [15.169] y [15.172], evaluándose mediante el siguiente sistema de dos ecuaciones, en el que son únicas incógnitas:

$$\frac{l_{cp}^E l_{cl}^A}{l_{cl}^E l_{cp}^A} = \frac{L^E L^A}{\left[L^E - \sum_{1+2} c^E L^E\right]\left[L^A - \sum_{5+6} c^A \alpha_{i,cp} l^A\right]} \qquad [15.178]$$

$$L^A = L^E + qA \qquad [15.179]$$

siendo:

$$L^E = (l_1 + l_2 + l_{cl})^E + l_{cp}^E \qquad [15.180]$$

$$L^A = (l_{cp} + l_5 + l_6)^A + l_{cp}^A \qquad [15.181]$$

puesto que los términos correctivos del denominador del 2.º miembro de la Ecuación [15.178] se evaluaron en las etapas 4) y 5).

Resuelto el sistema se dispondrá de los valores:

$$l_{cp}^E \;;\; l_{cl}^A \;;\; L^E \text{ y } L^A \;;\; x_1^E \;;\; x_2^E \;;\; x_{cp}^E \;;\; x_{cl}^A \;;\; x_5^A \;;\; x_6^A$$

7) Se calculan ahora:

$$\left(\frac{L}{V}\right)^E = \left(\frac{L}{V}\right)_{n,\text{mín}} = \frac{L^E}{L^E + D} \quad ; \quad \left(\frac{L}{V}\right)^A = \left(\frac{L}{V}\right)_{m\,\text{mín}} = \frac{L^A}{L^A + R}$$

y las temperaturas de burbuja de los líquidos de ambas zonas de conjunción, es decir, T^E y T^A comparándose estas razones o estas temperaturas con las de partida en la etapa 1).

8) De no haber concordancia en 7) se repite el tanteo partiendo de los valores encontrados en 7).

9) La comprobación final de los valores del último tanteo es que debe cumplir con la ecuación:

$$\frac{(x_{cl}/x_{cp})^A}{(x_{cl}/x_{cp})^E} = \frac{1}{\left[1 - \sum_{1+2} c^E L^E\right]\left[1 - \sum_{5+6} c^A \alpha_{i,cp} l^A\right]} = \Psi \qquad [15.182]$$

10) De haber un componente interclave, el método indicado sufre las siguientes modificaciones:

— En la etapa 1).

Se estima la distribución del componente interclave entre D y R.

— En la etapa 2).

$$l_{ic}^{E} = \frac{d_{ic}}{\alpha_{ic,cp}^{E} - 1 + \alpha_{ic,cp}^{E} \dfrac{d_{cp}}{l_{cp}^{E}}} \qquad [15.183]$$

— En la etapa 3).

$$l_{ic}^{A} = \frac{r_{ic}}{1 - \alpha_{ic,cl}^{A} + \alpha_{ic,cp}^{A} \dfrac{r_{cl}}{l_{cl}^{A}}} \qquad [15.184]$$

— Las etapas 4) y 5) no se alteran.

— En la etapa 6).

$$L^{E} = (l_1 + l_2 + l_{cl} + l_{ic})^{E} + l_{cp}^{E} \qquad [15.185]$$

$$L^{A} = (l_{ic} + l_{cp} + l_5 + l_6)^{A} + l_{cp}^{A} \qquad [15.186]$$

y se comprueba si:

$$\frac{l_{cl}^{E}}{l_{cl}^{A}} < \frac{l_{ic}^{E}}{l_{ic}^{A}} < \frac{l_{cp}^{E}}{l_{cp}^{A}} \qquad [15.187]$$

De no ser así, se repite con otra distribución de componentes interclave entre D y R hasta el cumplimiento de la relación [15.187].

— Las etapas 7), 8) y 9) no sufren variación.

15.9.2. Razón de reflujo (L_D/D) infinita. Número de pisos mínimo

15.9.2.1. Métodos rigurosos

Al ser $(L_D/D) = \infty \Rightarrow A = 0;\ D = 0;\ R = 0$.

Con la consiguiente simplificación de las ecuaciones generales, se desarrolla cualesquiera de los métodos rigurosos con ellas, desde el condensador a la caldera, obteniéndose el número de pisos mínimo.

Resulta aconsejable operar del modo siguiente:

— Se empiezan los cálculos piso a piso tanto en sentido descendente desde el condensador, como en sentido ascendente desde la caldera, hasta llegar con ambos a un piso en que concuerden las composiciones de los componentes clave en ambas fases.

Se tendrá entonces el número mínimo de pisos, sumando los que corresponden a los dos sectores.

15.9.2.2. Métodos aproximados

Aceptando volatilidades relativas constantes en el intervalo de temperaturas de interés, el número mínimo de pisos correspondientes suele estimarse por dos métodos.

Método de Fenske

Aplicando la Ecuación de Fenske [14.57] a los componentes claves ligero y pesado se tiene:

$$(M+N)_{\text{mín}} = \frac{\log\left[\dfrac{x_{cl_D}}{x_{cp_D}}\dfrac{x_{cp_R}}{X_{cl_R}}\right]}{\log\,(\alpha_{cl,\,cp})_m} - 1 \qquad [15.188]$$

Representando por $(\alpha_{cl,\,cp})_m$ el valor media aritmética de esta volatilidad en D y R.

La Ecuación [15.188] permite el cálculo.

Método de Underwood

Se aplica el método riguroso desde el condensador y la caldera hasta 3 o 4 pisos en ambos sentidos, y luego la ecuación de Fenske al sector intermedio restante.

Así pues el método Underwood se desarrollará así:

Método riguroso:

— Desde D, a, N', siendo $N - N' = 3$ o 4.
— Desde R, a, M', siendo $M' = 3$ o 4.

Método aproximado:

$$[(M-M')+N']_{\text{mín}} = \frac{\log\left[\dfrac{x_{cl,\,M+N'}}{x_{cp,\,M+N'}}\dfrac{x_{cp,\,M'}}{x_{cl,\,M'}}\right]}{\log\,(\alpha_{cl,\,cp})_{m(M'\leftrightarrow N')}} - 1 \qquad [15.189]$$

15.10. Métodos aproximados de cálculo del número de pisos basados en las condiciones límites de funcionamiento

15.10.1. Método de Brown-Martin

Suponiendo razones de reflujo constantes en cada sector de la columna, relacionaron las dos razones

$$\frac{\left(\dfrac{L}{V}\right)_m\left(\dfrac{V}{L}\right)_n - 1}{\left(\dfrac{L}{V}\right)_{m,\,\text{mín}}\left(\dfrac{V}{L}\right)_{n,\,\text{mín}} - 1} \quad \text{frente a} \quad \frac{(M+N)}{(M+N)_{\text{mín}}}$$

obteniendo los resultados mostrados en la Figura 15.5.

Estimadas: $\left(\dfrac{L}{V}\right)_{n,\,\text{mín}}$ y $\left(\dfrac{V}{L}\right)_{m,\,\text{mín}}$, para cada pareja: $\left(\dfrac{L}{V}\right)_n$ y $\left(\dfrac{V}{L}\right)_m$ que se deseen, de acuerdo con la condición térmica del alimento, podrá calcularse la ordenada de la Figura 15.5 y deducir

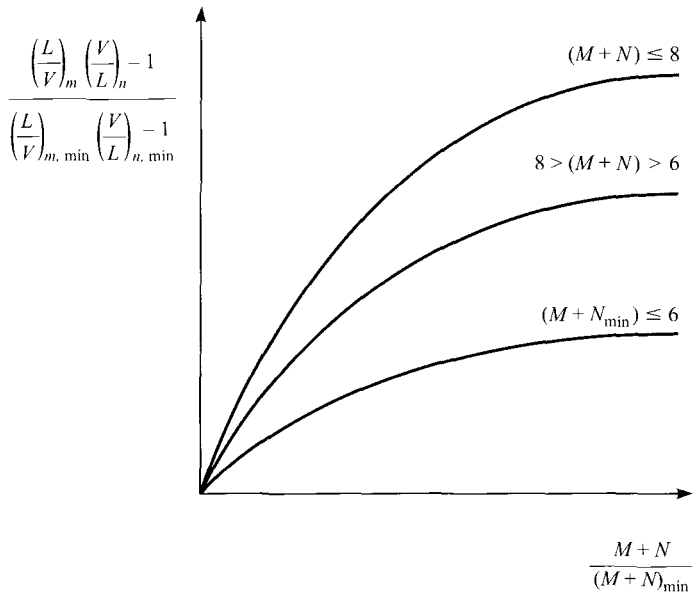


Figura 15.5. Representación gráfica de la razón: $\dfrac{\left(\frac{L}{V}\right)_m \left(\frac{V}{L}\right)_n - 1}{\left(\frac{L}{V}\right)_{m,\,\min} \left(\frac{V}{L}\right)_{n,\,\min} - 1}$ frente a $\dfrac{(M+N)}{(M+N)_{\min}}$

la abscisa de la curva que corresponda, que permitirá calcular el número de pisos necesario para la separación dada, una vez evaluado el número de pisos mínimos que, para la razón de reflujo infinita, se requiere para la misma.

15.10.2. Método de Gilliland

Suponiendo razones de reflujo constante en los dos sectores de la columna Gilliland relaciona:

$$\frac{(M+N) - (M+N)_{\min}}{(M+N)+1} \quad \text{frente a} \quad \frac{\left(\frac{L}{D}\right) - \left(\frac{L}{D}\right)_{\min}}{\left(\frac{L}{D}\right)+1}$$

obteniendo los resultados mostrados en la Figura 15.6.

Se evaluará:

$$\left(\frac{L}{D}\right)_{\min} \quad \text{y} \quad (M+N)_{\min}$$

Con $\left(\frac{L}{D}\right)_{\min}$ y $\left(\frac{L}{D}\right)_{\text{real}}$ se determina la abscisa de la Figura 15.6. Leído el valor de la ordenada sobre la curva, se calcula $(M+N)$ necesarios para la separación.

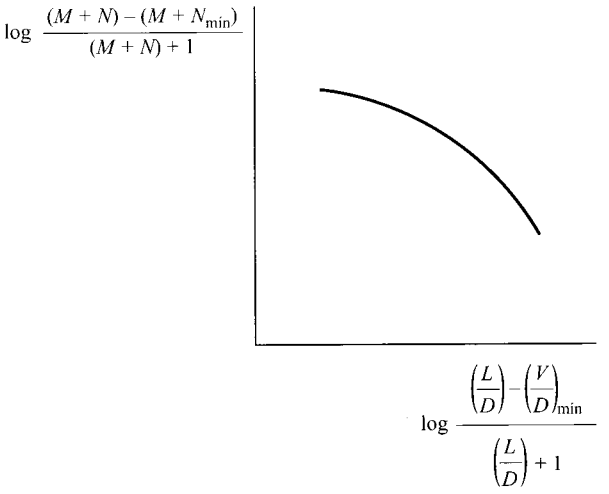


Figura 15.6. Representación gráfica de: $\log \frac{(M+N)-(M+N)_{mín}}{(M+N)+1}$ frente a $\frac{\left(\frac{L}{D}\right)-\left(\frac{L}{D}\right)_{mín}}{\left(\frac{L}{D}\right)+1}$

15.10.3. Método de Erbor y Maddox

Relacionan:

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{mín}, \quad \frac{(M+N)_{mín}}{M+N} \quad \text{y} \quad \frac{L}{V}$$

en la forma mostrada en la Figura 15.7. para razones de reflujo constantes en ambos sectores de la columna.

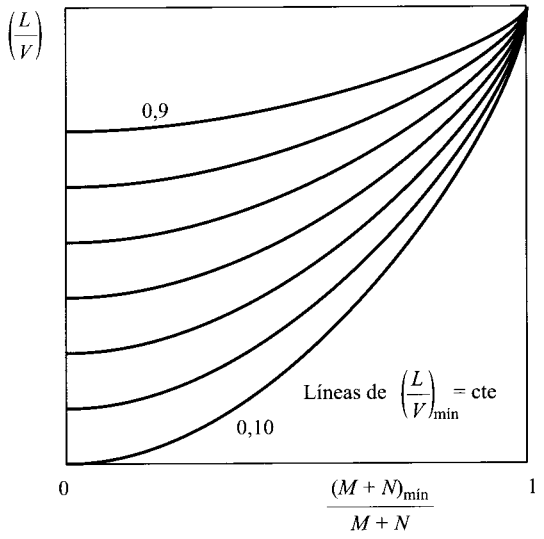


Figura 15.7. Representación gráfica de $\left(\frac{L}{V}\right)$ frente a $\frac{(M+N)_{mín}}{M+N}$.

Conocidos: $\left(\frac{L}{V}\right)_{\text{mín}}$, y $(M+N)_{\text{mín}}$, bastará decidir $\left(\frac{L}{V}\right)_{\text{real}}$ para poder deducir de la curva de la Figura 15.7, la abscisa que corresponde y de ella el número de pisos $(M+N)$.

15.10.4. Método de los factores de absorción y desabsorción efectivos

En el caso de la columna de rectificación, se tiene:

$$\frac{r_i}{d_i} = \frac{\dfrac{A_i^{N+1}-1}{A_i-1} + A_i^N A_{iD} - 1}{\dfrac{S_i^{M+1}-1}{S_i-1} + S_i^M S_{iR} - \dfrac{a_{iL}}{r_i}} \qquad [15.190]$$

A_i y S_i pueden estimarse de acuerdo con Edminster mediante las ecuaciones:

$$A_{ie} = \sqrt{A_{i,M+N}(A_{i,M+N}+1)+0{,}25} - 0{,}5 \qquad [15.191]$$

$$S_{ie} = \sqrt{S_{iM}(S_{i,1}+1)+0{,}25} - 0{,}5 \qquad [15.192]$$

La Ecuación [15.190], aplicada a los dos componentes clave, proporciona las dos necesarias para estimar rápidamente el número de pisos de la columna a partir de la distribución de componentes entre D y R, de la suposición de las temperaturas en el condensador, caldera, piso de alimentación e inmediato superior, de la razón de reflujo que se decida utilizar y de la condición térmica del alimento. Edminster ofrece soluciones gráficas de la ecuación indicada y algunas correcciones de los factores efectivos de absorción y desabsorción.

15.11. Ejemplos

EJEMPLO 15.1.

Para condiciones en que las volatilidades relativas permanecen constantes, Underwood desarrolló las siguientes ecuaciones a partir de las cuales R_m (razón de reflujo mínima) puede calcularse:

$$\frac{\alpha_{cl}x_{cl_a}}{\alpha_{cl}-\theta} + \frac{\alpha_{cp}x_{cp_a}}{\alpha_{cp}-\theta} + \cdots + \frac{\alpha_i x_{ia}}{\alpha_i-\theta} + \cdots = 1-q \qquad (1)$$

$$\frac{\alpha_{cl}x_{cl_D}}{\alpha_{cl}-\theta} + \frac{\alpha_{cp}x_{cp_D}}{\alpha_{cp}-\theta} + \cdots + \frac{\alpha_i x_{iD}}{\alpha_i-\theta} + \cdots = R_m+1 \qquad (2)$$

donde:

x_{cl_a}, x_{cp_a}, ..., x_{ia}, ...; x_{cl_D}, x_{cp_D}, $x_{i,D}$...: Son las fracciones molares de los componentes clave ligero, clave pesado, ... un componente i en el piso de alimentación respectivamente; y clave ligero, clave pesado, un componente i en el destilado respectivamente.

q: Es la razón de calor requerido para vaporizar 1 mol de alimento, al calor latente molar del alimento.

α_{cl}, α_{cp}, ..., α_i, ...: Son las volatilidades relativas con respecto al componente menos volátil.

θ: Es la raíz de la Ecuación (1), que queda comprendida entre α_{cl} y α_{cp}.

Nota:

Si un componente en el sistema tiene una volatilidad relativa que cae entre las correspondientes a los componentes clave, se hace necesario la resolución para dos valores de θ.

Se desea fraccionar un mezcla de hexano, heptano y octano, para dar los productos que se recogen en la siguiente tabla:

Componente	Alimento		Destilado		Residuo		Relatividad relativa
	A (Kmol)	x_{iA}	D (Kmol)	x_{iD}	R (Kmol)	x_{iR}	
Hexano	40	0,40	40	0,534	0	0	2,70
Heptano	35	0,35	34	0,453	1	0,04	2,22
Octano	25	0,25	1	0,013	24	0,96	1,00
	100	1,00	75	1,000	25	1,00	

Si el alimento entra a la columna como líquido a su temperatura de ebullición, ¿cuál será el valor de la razón de reflujo mínima?

Solución:

Tomamos al hexano como componente clave ligero y al octano como componente clave pesado; $q = 1$.

Aplicamos la Ecuación (1):

$$\frac{\alpha_{cl}x_{cl_a}}{\alpha_{cl}-\theta}+\frac{\alpha_{cp}x_{cp_a}}{\alpha_{cp}-\theta}+\cdots+\frac{\alpha_i x_{ia}}{\alpha_i-\theta}=1-q \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{(2{,}70)(0{,}40)}{2{,}70-\theta}+\frac{(1)(0{,}25)}{1-\theta}+\frac{(2{,}22)(0{,}35)}{2{,}22-\theta}=1-1=0$$

El valor requerido de θ, debe satisfacer la relación:

$$\alpha_{cp} < \theta < \alpha_{cl} \quad \therefore \quad 1{,}0 < \theta < 2{,}22$$

Supóngase: $\theta = 1{,}15$

$$\frac{(2{,}70)(0{,}40)}{2{,}70-1{,}15}+\frac{(1)(0{,}25)}{1-1{,}15}+\frac{(2{,}22)(0{,}35)}{2{,}22-1{,}15}=-0{,}243 \neq 0$$

Supóngase: $\theta = 1{,}17$

$$\frac{(2{,}70)(0{,}40)}{2{,}70-1{,}17}+\frac{(1)(0{,}25)}{1-1{,}17}+\frac{(2{,}22)(0{,}35)}{2{,}22-1{,}17}=-0{,}024 \cong 0$$

A continuación utilizamos la Ecuación (2) sustituyendo $\theta = 1{,}17$, para despejar R_m:

$$\frac{\alpha_{cl}x_{cl_D}}{\alpha_{cl}-\theta}+\frac{\alpha_{cp}x_{cp_D}}{\alpha_{cp}-\theta}+\cdots+\frac{\alpha_i x_{iD}}{\alpha_i-\theta}=R_m+1 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{(2{,}70)(0{,}534)}{(2{,}70)-(1{,}17)}+\frac{(1)(0{,}013)}{(1)-(1{,}17)}+\frac{(2{,}22)(0{,}453)}{(2{,}22)-(1{,}17)}=R_m+1 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad 1{,}827=R_m+1 \quad \therefore \quad R_m=0{,}827\cong 0{,}83$$

EJEMPLO 15.2.

El número de pisos requeridos para una separación deseada bajo condiciones de reflujo total se puede encontrar aplicando la ecuación de Fenske a los dos componentes claves:

$$n+1=\frac{\log\left\{\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_D\left(\frac{x_{cp}}{x_{cl}}\right)_R\right\}}{\log\left(\alpha_{cl,\,cp}\right)_{\text{promedio}}}$$

Se desea fraccionar una mezcla de hexano, heptano y octano, para dar los productos que se recogen en la siguiente tabla:

Componente	Alimento		Destilado		Residuo		Relatividad relativa
	A (Kmol)	x_{iA}	D (Kmol)	x_{iD}	R (Kmol)	x_{iR}	
Hexano	40	0,40	40	0,534	0	0	2,70
Heptano (*cl*)	35	0,35	34	0,453	1	0,04	2,22
Octano (*cp*)	25	0,25	1	0,013	24	0,96	1,00
	100	1,00	75	1,000	25	1,00	

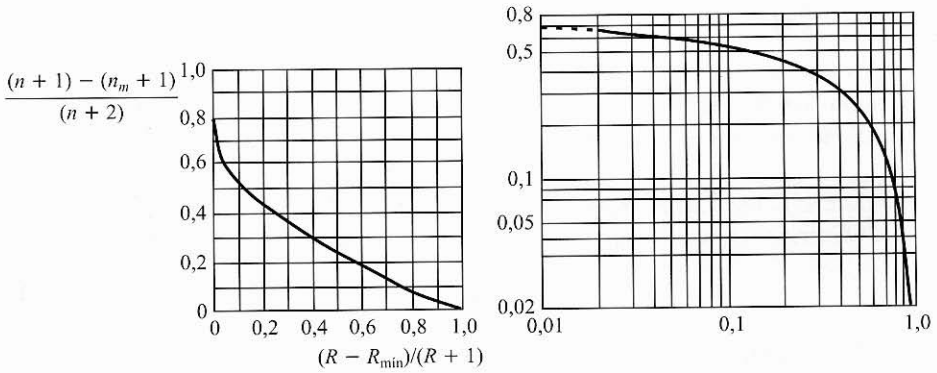
1) Determinar el número de pisos teóricos requeridos para condición de reflujo total.
2) Encontrar la variación de n con la razón de reflujo, utilizando la relación empírica dada por Gilliland.

Datos y notas:

Gilliland ha dado una relación empírica entre la razón de reflujo L/D, y el número de pisos, n, en la que solamente se requieren la razón de reflujo mínima $(L/D)_{\text{mín}}$ y el número de pisos a razón de reflujo total.

En la figura se representa:

$$[(n+1)-(n_m+1)]/(n+2) \quad \text{frente a} \quad [(L/D)-(L/D)_{\text{mín}}]/[(\text{L/D})+1]$$



Relación de Gilliland entre n y R

$$R = L/D \quad ; \quad R_m = (L/D)_{mín}$$

Solución:

$$n + 1 = \frac{\log\left\{\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_D\left(\frac{x_{cp}}{x_{cl}}\right)_R\right\}}{\log\left(\alpha_{cl,\,cp}\right)_{promedio}}$$

— Componente clave ligero: Heptano.
— Componente clave pesado: Octano.

$$n + 1 = \frac{\log\left\{\left(\frac{0{,}0453}{0{,}013}\right)\left(\frac{0{,}960}{0{,}040}\right)\right\}}{\log(2{,}22)} = 8{,}5 \quad \therefore \quad n = 7{,}5$$

$$n_{mín} = 7{,}5$$

Construimos la siguiente tabla:

Valor de $R = \frac{L}{D}$	$\frac{R - R_m}{R+1}$	$\frac{(n+1)-(n_m+1)}{n+2}$	n
1	$\frac{1-0{,}83}{1+1} = \frac{0{,}17}{2} = 0{,}085$	0,55	19
2	$\frac{1{,}17}{3} = 0{,}390$	0,32	11,8
5	$\frac{4{,}17}{6} = 0{,}695$	0,15	9,1
10	$\frac{9{,}17}{11} = 0{,}833$	0,08	8,2

Nota:

Se ha tomado para $R_{mín} = 0{,}83$, el valor calculado en el problema precedente.

Se puede observar que R, cae rápidamente al principio, y lentamente después, siendo el valor $R \cong 2$, probablemente el mas económico.

EJEMPLO 15.3.

Debe destilarse en forma continua una mezcla de 4 componentes *A*, *B*, *C* y *D*, que se halla en su punto de ebullición, para dar un producto de cabeza y otro de fondo que cumplen con las especificaciones que figuran en la tabla:

Componente	Composición de alimentos (x_{iA})	Composición de destilado (z_{iD})	Composición de residuo ($x_{i,R}$)	Volatilidad relativa
(*cl*) *A*	0,30	0,95		1,25
(*cp*) *B*	0,15	0,04	0,20	1,00
C	0,30	0,01		0,60
D	0,25	0		0,40
	1,00	1,00		

Calcular la composición de fondo y obtener estimaciones de la relación de reflujo mínima, por los métodos de Colburn y de Underwood.

Solución:

Base de cálculo: 100 Kmol de alimentación.

Balance de materia global: $100 = D + R$ } $D = 31{,}2$ Kmol

Balance de materia de *B*: $(100)(0{,}15) = D(0{,}04) + R(0{,}20)$ } $R = 68{,}75$

Balance de materia de *A*: $(100)(0{,}30) = (31{,}25)(0{,}95) + (68{,}75)x_{AR}$ $\therefore$ $x_{AR} = 0{,}00451$.

Balance de materia de *C*: $(100)(0{,}30) = (31{,}25)(0{,}01) + (68{,}75)x_{c,R}$ $\therefore$ $x_{c,R} = 0{,}4318$.

Balance de materia de *D*: $(100)(0{,}25) = (31{,}25)(0) + (68{,}75)x_{D,R}$ $\therefore$ $x_{D,R} = 0{,}3636$.

$$\Sigma x_{i,R} = x_{A,R} + x_{B,R} + x_{c,R} + x_{D,R} = (0{,}00451) + (0{,}20) + (0{,}4318) + (0{,}3636) = 0{,}9999 \cong 1{,}00$$

— El método de Colburn para $R_{\text{mín}}$, se basa en la ecuación de Underwood para un sistema binario, utilizando los componentes clave ligero y pesado:

$$R_{\text{mín}} = \frac{1}{\alpha_{cl,cp} - 1}\left[\frac{x_{cl_D}}{x_{cp_n}} - \alpha_{cl,cp}\frac{x_{cp_D}}{x_{cp_n}}\right]$$

donde:

$R_{\text{mín}} = (Ln/D)_{\text{mín}}$.

x_{cl_D}, x_{cp_D}, x_{cl_n}, x_{cp_n} = Las fracciones molares de los componentes *cl* y *cp*, en destilado; *cl* y *cp* en zona de conjunción superior.

$\alpha_{cl,cp}$ = Volatilidad relativa del componente *cl* al *cp*.

Además:

$$x_{cl_n} = \frac{r_a}{(1 + r_a)\left(1 + \sum \alpha_i x'_{iA}\right)} \quad \text{y} \quad x_{cp_n} = \frac{x_{cl_n}}{r_a}$$

donde:

r_a = Es la relación estimada de los componentes clave en el piso de alimentación.

Cuando la alimentación es un líquido en su punto de ebullición, r_a equivale a la relación entre los componentes clave en la alimentación, de otro modo, es la relación de los componentes clave en la parte líquida de la alimentación.

x'_{ia} = Es la fracción molar de cada componente en la parte líquida de la alimentación, (más pesado que el clave pesado).

α_i = La volatilidad relativa del componente respecto al *cp*.

En nuestro caso:

$$\alpha_{cl,\,cp} = 1{,}25$$

$$r_a = \frac{x_{cl_a}}{x_{cp_a}} \cong \frac{x_{cl_A}}{x_{cp_A}} = \frac{0{,}30}{0{,}15} = 2{,}0$$

$$\sum \alpha_i x'_{ia} = \alpha_c x'_{ca} + \alpha_D x'_{Da} = [(0{,}60)(0{,}30)] + [(0{,}40)(0{,}25)] = 0{,}28$$

Por consiguiente:

$$x_{cl_n} = \frac{2{,}0}{(1 + 2{,}0)(1 + 0{,}28)} = 0{,}5208$$

y

$$x_{cp_n} = \frac{0{,}5208}{2{,}0} = 0{,}2604$$

Sustituyendo en la ecuación para $R_{\text{mín}}$:

$$R_{\text{mín}} = \frac{1}{(1{,}25 - 1)}\left[\frac{0{,}95}{0{,}5208} - 1{,}25\,\frac{0{,}04}{0{,}2625}\right] = 6{,}534$$

Este es el valor de $R_{\text{mín}}$ obteniendo por el método de Colburn.

Se dispone de factores de corrección para cotejar el valor obtenido.

Las ecuaciones de Underwood:

$$\frac{\alpha_{cl} x_{cl_A}}{\alpha_{cl} - \theta} + \frac{\alpha_{cp} x_{cp_A}}{\alpha_{cp} - \theta} + \cdots + \frac{\alpha_i x_{ia}}{\alpha_i - \theta} = 1 - q$$

$$\frac{\alpha_{cl} x_{cl_D}}{\alpha_{cl} - \theta} + \frac{\alpha_{cp} x_{cp_D}}{\alpha_{cp} - \theta} + \cdots + \frac{\alpha_i x_{iD}}{\alpha_i - \theta} + \cdots = R_{\text{mín}} + 1$$

donde:

θ = Es la raíz de la primera ecuación y debe cumplir:

$$\alpha_{cp} < \theta < \alpha_{cl}$$

q = Es la condición térmica de la alimentación. Aquí $q = 1$, ya que la alimentación se encuentra en su punto de ebullición.

En consecuencia, sustituyendo valores:

$$\frac{(1{,}25)(0{,}30)}{1{,}25 - \theta} + \frac{(1{,}0)(0{,}15)}{1{,}0 - \theta} + \frac{(0{,}6)(0{,}3)}{0{,}6 - \theta} + \frac{(0{,}25)(0{,}25)}{0{,}4 - \theta} = 0$$

Por tanteos:

θ:	1,10	;	1,08	;	1,084
Σ:	0,551	;	−0,136	;	0,010

Se elige $\theta = 1{,}084$ ya que $\Sigma = 0{,}010 \cong 0$.

Sustituyendo $\theta = 1{,}084$ en la segunda ecuación:

$$\frac{(1{,}25)(0{,}95)}{1{,}25 - 1{,}084} + \frac{(1{,}0)(0{,}04)}{1{,}0 - 1{,}084} + \frac{(0{,}6)(0{,}01)}{0{,}6 - 1{,}084} + \frac{(0{,}40)(0)}{0{,}4 - 1{,}084} = R_{\text{mín}} + 1 = 6{,}76$$

$$\therefore \quad R_{\text{mín}} = 5{,}76$$

EJEMPLO 15.4.

Una mezcla de 4 ácidos grasos se separa por rectificación en dos fracciones bajo vacío. Las fracciones molares de cada uno de los ácidos en el alimento son:

— Ácido mirístico (C_{14}): $z_{14,A} = 0{,}05$
— Ácido palmítico (C_{16}): $z_{16,A} = 0{,}35$.
— Ácido esteárico (C_{18}): $z_{18,A} = 0{,}50$.
— Ácido eicosanoico (C_{20}): $z_{20,A} = 0{,}10$.

La columna operará con inyección de vapor y a una presión de vapor de los ácidos grasos de 500 Pa (3,75 mmHg).

En el intervalo de temperatura comprendido entre 150 y 250 °C, las curvas de presión de vapor dadas por Jantzen y Erdmann, se ajustan aproximadamente por la ecuación:

$$\log P = A - B/T - C/T^2 \qquad (1)$$

con:

$[P]$ en P_a; $[T]$ en K; y las constantes vienen dadas en la tabla siguiente:

Constantes de la ecuación (1)

		A	B	C
Ácido mirístico	C_{14}	8,6579	637,2	900 000
Ácido palmítico	C_{16}	7,1860	−755,3	1 317 024
Ácido esteárico	C_{18}	7,9783	127,7	1 160 900
Ácido eicosanoico	C_{20}	10,7539	2.674,9	666 158

En el destilado, la fracción molar de ácido palmítico más ácido mirístico es de 0,85, y la fracción molar de ácido esteárico mas ácido eicosanoico en el residuo es de 0.80.

La alimentación está en su punto de ebullición, de 179,9 °C. Se supone cumplimiento de la ley de Raoult y Dalton.

1) Calcular las cantidades de destilado y residuo.
2) Estimar la composición de los productos.
3) Estimar la razón de reflujo mínima, $R_{\text{mín}}$ y el número mínimo de etapas teóricas, $N_{\text{mín}}$.

4) Con una razón de reflujo $(L/D) = 1{,}8$, estimar el número de etapas teóricas.
5) Determímese el número de etapas teóricas, por un método de cálculo, etapa a etapa, suponiendo una razón de reflujo $(L/D) = 1{,}8$.

Datos y notas:

— La volatilidad relativa del componente i, respecto al ácido esteárico, que se toma como componente clave pesado, tiene por expresión:

$$\alpha_{i,18} = \frac{K_i}{K_{18}} = 10^{(\log P_i - \log P_{18})}$$

donde: P_i y P_{18} son las presiones de vapor de los componentes (i) y (18) dadas por la Ecuación (1).

— Ecuación de Fenske:

$$N_{\text{mín}} = \frac{\log \left\{ \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}} \right)_D \left(\frac{x_{cp}}{x_{cl}} \right)_R \right\}}{\log (\alpha_{cl,cp})}$$

componente clave ligero: ácido palmítico (C_{16}).

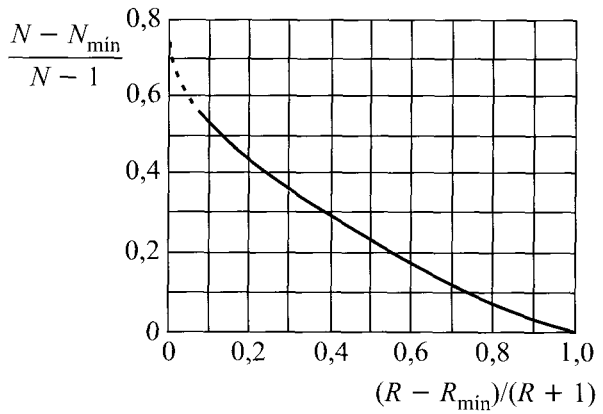
— Ecuación de Geddes para los componentes no claves:

$$\log \left(\frac{x_{iD}}{x_{i,R}} \right) = N_{\text{mín}} \log \alpha_i + \log \left(\frac{x_{cp_D}}{x_{cp_R}} \right)$$

α_i = La volatilidad relativa del componente i, al clave pesado. Componente clave pesado ácido esteárico (C_{18}).

— Ecuaciones de Underwood:

$$1 - q = \sum_i \left[\frac{\alpha_i x_i}{\alpha_i - \theta} \right]_A \quad ; \quad R_{\text{mín}} + 1 = \sum_i \left[\frac{\alpha_i x_i}{\alpha_i - \theta} \right]_D$$



Gráfica de Gilliland

$$R = L/D \quad ; \quad R_{\text{mín}} = (L/D)_{\text{mín}}$$

Solución:

1) Las cantidades de destilado y residuo por mol de alimento se determinan mediante un balance de materia para la suma de ácidos mirístico y palmítico:

$$A = D + R$$

$$(x_{14,A} + x_{15,A})A = (z_{14,D} + z_{15,D})D + (x_{14,R} + x_{15,R})R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad (0{,}05 + 0{,}35)(1) = (0{,}85)D + (1 - 0{,}80)R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad 0{,}4 = 0{,}85D + 0{,}20(1 - D) \quad \Rightarrow \quad D = 0{,}308 \text{ Kmol/Kmol alimento}$$

$$R = 0{,}692 \text{ Kmol/Kmol alimento}$$

2) En una primera aproximación, se supone que el destilado está sin ácido eicosanoico y el residuo sin ácido mirístico:

$$z_{14,D} = \frac{x_{14}A}{D} = \frac{(0{,}05)(1)}{0{,}308} = 0{,}162$$

$$z_{16,D} = 0{,}85 - 0{,}162 = 0{,}688 \quad \Leftarrow \quad z_{16,D} + z_{14,D} = 0{,}85$$

$$z_{18,D} + z_{16,D} + z_{14,D} = 1 \quad \therefore \quad z_{18,D} = 1 - (z_{16,R} + z_{14,D}) = 1 - 0{,}85 = 0{,}15$$

Análogamente en el residuo no hay ácido mirístico:

$$x_{20,R} = \frac{(x_{20,A})(A)}{R} = \frac{(0{,}10)(1)}{0{,}692} = 0{,}145$$

$$(x_{20,R} + x_{18,R}) = 0{,}80 \quad \therefore \quad x_{18,R} = 0{,}80 - x_{20,R} = 0{,}80 - 0{,}145 = 0{,}655$$

$$(x_{20,R} + x_{18,R}) + x_{16,R} = 1 \quad \therefore \quad x_{16,R} = 1 - (x_{20,R} + x_{18,R}) = 1 - 0{,}80 = 0{,}20$$

Tomamos al ácido esteárico como componente clave pesado. Así la volatilidad relativa del componentes genérico i, al clave pesado es:

$$\alpha_{i,18} = \frac{K_i}{K_{18}} = 10^{(\log P_i - \log P_{18})}$$

Donde $\log P_i$ y $\log P_{18}$ se calculan mediante la Ecuación (1).

La temperatura en el tope de la columna se calcula teniendo en cuenta:

$$\sum_i x_{i,D} P_i = 500 \text{ Pa} = x_{14,D}P_{14} + x_{16,D}P_{16} + x_{18,D}P_{18} + 0$$

$$0{,}162P_{14} + 0{,}688P_{16} + 0{,}15P_{18}$$

$$\log P_{14} = 8{,}6579 - \frac{637{,}2}{T} - \frac{900\,000}{T^2}$$

$$\log P_{16} = 7{,}1860 - \frac{755{,}3}{T} - \frac{1\,317\,024}{T^2}$$

$$\log P_{18} = 7{,}9783 - \frac{127{,}7}{T} - \frac{1\,160\,900}{T^2}$$

$$\log P_{20} = 10{,}7539 - \frac{2674{,}9}{T} - \frac{666\,158}{T^2}$$

Resolviendo:
Temperatura en el tope de la columna: 461,2 K.
Análogamente para la temperatura en el fondo de la columna:

$$\sum_i x_{i,D} P_i = 500\,\text{Pa} = 0 + x_{16,D} P_{16,R} + x_{18,D} P_{18,R} + x_{20,R} P_{20,R} =$$
$$= (0{,}20) P_{16,R} + (0{,}655) P_{18,R} + (0{,}145) P_{20,R}$$

Resolviendo:
Temperatura en el fondo de la columna: 477,8 K.
Las volatilidades relativas se dan en la siguiente tabla:

Temperatura (*K*)	$\alpha_{14,18}$	$\alpha_{16,18}$	$\alpha_{20,18}$
461,2	6,33	2,45	0,379
477,8	5,70	2,35	0,409
Promedio	6,01	2,40	0,394

Nota:

Cálculo de las volatilidades relativas.

$\alpha_{14,18}$

Para $T = 461{,}2$ K:

$$\log P_{14} = 8{,}6579 - \frac{637{,}2}{T} - \frac{900\,000}{T^2} \quad \therefore$$

$$= 8{,}6579 - \frac{637{,}2}{461{,}2} - \frac{900\,000}{(461{,}2)^2} = 3{,}04508$$

$$\log P_{18} = 7{,}9783 - \frac{127{,}7}{T} - \frac{1\,160\,900}{T^2}$$

$$= 7.9783 + \frac{127{,}7}{461{,}2} - \frac{1\,160\,900}{(461{,}2)^2} = 2{,}24363$$

$$\alpha_{14,18} = 10^{(\log P_{14} - \log P_{18})} = 10^{(3{,}04508 - 2{,}24363)} = 6{,}33$$

y análogamente para los restantes componentes.
La ecuación de Fenske:

$$N_{\text{mín}} = \frac{\log \left\{ \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}} \right)_D \left(\frac{x_{cp}}{x_{cl}} \right)_R \right\}}{\log (\alpha_{cl,cp})}$$

$N_{\text{mín}}$ = Número mínimo de etapas a reflujo total.

$$N_{\text{mín}} = \frac{\log\left\{\left(\frac{x_{16}}{x_{18}}\right)_D\left(\frac{x_{18}}{x_{16}}\right)_R\right\}}{\log(\alpha_{16,18})} = \frac{\log\left[\left(\frac{0{,}688}{0{,}15}\right)\left(\frac{0{,}655}{0{,}20}\right)\right]}{\log(2{,}40)} = 3{,}09$$

Nota:

Componente clave ligero: ácido palmítico: (C_{16})

Por otra parte, la ecuación de Geddes de los componentes no claves:

$$\log\left(\frac{x_{i,D}}{x_{i,R}}\right) = N_{\text{mín}} \log \alpha_i + \log\left(\frac{x_{cp,D}}{x_{cp,R}}\right)$$

siendo:

α_i = La volatilidad relativa del componente i al clave pesado.

Así tendremos:

$$\log\left(\frac{x_{14,D}}{x_{14,R}}\right) = (3{,}09)\log \alpha_{14,18} + \log\left(\frac{x_{18,D}}{x_{18,R}}\right) = (3{,}09)\log(6{,}01) + \log\left(\frac{0{,}15}{0{,}655}\right)$$

$$\log\left(\frac{x_{20,D}}{x_{20,R}}\right) = (3{,}09)\log \alpha_{20,18} + \log\left(\frac{x_{18,D}}{x_{18,R}}\right) = (3{,}09)\log(0{,}394) + \log\left(\frac{0{,}15}{0{,}655}\right)$$

Resultando:

$$\frac{x_{14,D}}{x_{14,R}} = 58{,}4 \quad \text{y} \quad \frac{x_{20,D}}{x_{20,R}} = 0{,}0129$$

Un balance de materia para los componentes [13.14] y [13.20]:

$$x_{14,A}A = x_{14,D}D + x_{14,R}R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad (0{,}05)(1) = [(58{,}4)(x_{14,R})]0{,}308 + x_{14,R}0{,}692 \quad \therefore \quad x_{14,R} = 0{,}0027$$

$$x_{20,A}A = x_{20,D}D + x_{20,R}R \quad \therefore$$

$$\therefore \quad (0{,}10)(1) = x_{20,D}0{,}308 + \left[\frac{x_{20,D}}{0{,}0129}\right]0{,}692 \quad \therefore \quad x_{20,D} = 0{,}0019$$

En el destilado tenemos:

$$[x_{14,D} + x_{16,D}] + x_{18,D} + x_{20,D} = 1 \quad \therefore \quad x_{18,D} = 1 - [0{,}85] - 0{,}0019 = 0{,}148$$

En el residuo tenemos:

$$(x_{14})_R + x_{16,R} + [x_{18,R} + x_{20,R}] = 1 \quad \therefore \quad x_{16,R} = 1 - [0{,}80] - 0{,}0027 = 0{,}197$$

Un balance de materia:

$$x_{i,A}A = x_{i,D}D + x_{i,R}R \quad \therefore \quad x_{i,A}(1) = x_{i,D}(0{,}308) + x_{i,R}(0{,}692)$$

$$\sum (x_i)_D = x_{14,D} + x_{16,D} + x_{18,D} + x_{20,D} = 1$$

$$\sum (x_i)_R = x_{14,R} + x_{16,R} + x_{18,R} + x_{20,R} = 0$$

Sustituyendo valores:

— Componente 14: $(0{,}05)(1) = x_{14,D}(0{,}308) + (0{,}0027)(0{,}692)$

— Componente 16: $(0,35)(1) = x_{16,D}(0,308) + (0,197)(0,692)$
— Componente 18: $(0,50)(1) = (0,148)(0,308) + x_{18,R}(0,692)$
— Componente 20: $(0,10)(1) = (0,0019)(0,308) + x_{20,R}(0,682)$

Resolviendo se tiene:

$$x_{14,D} = 0,157 \quad ; \quad x_{16,D} = 0,693 \quad ; \quad x_{18,R} = 0,657 \quad ; \quad x_{20,R} = 0,143$$

A continuación se dan las composiciones de destilado y residuo:

Componente	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}
Destilado: $x_{i,D}$	0,157	0,693	0,148	0,0019
Residuo: $x_{i,R}$	0,0027	0,197	0,675	0,143

3) La temperatura de saturación del destilado se calcula a través de la ecuación:

$$\sum_i (x_i)_D P_{i,D} = 500\,\text{Pa} \quad \therefore \quad x_{14,D}P_{14,D} + x_{16,D}P_{16,D} + x_{18,D}P_{18,D} + x_{20,D}P_{20,D} = 500\,\text{Pa}$$

$$(0,157)P_{14,D} + (0,693)P_{16,D} + (0,148)P_{18,D} + (0,0019)P_{20,D} = 500\ \text{Pa}$$

y las ecuaciones:

$$\log P_{14} = 8,6579 - \frac{637,2}{T} - \frac{900\,000}{T^2}$$

$$\log P_{16} = 7,1860 - \frac{755,3}{T} - \frac{1\,317\,024}{T^2}$$

$$\log P_{18} = 7,9783 - \frac{127,7}{T} - \frac{1\,160\,900}{T^2}$$

$$\log P_{20} = 10,7539 - \frac{2674,9}{T} - \frac{666\,158}{T^2}$$

Resolviendo: T_D: 461,3 K.
Análogamente la del alimento:

$$\sum_i x_{i,D} P_i = 500\,\text{Pa}$$

Resultando: T_A: 471,1 K.
Las volatilidades relativas se dan en la siguiente tabla:

Temperatura (K)	$\alpha_{14,18}$	$\alpha_{16,18}$	$\alpha_{20,18}$
461,3	6,33	2,44	0,38
471,1	5,94	2,39	0,40
Promedio	6,13	2,42	0,39

Aplicando las ecuaciones de Underwood:

$$R_{\text{mín}} + 1 = \sum \left[\frac{(\alpha_i x_i)_D}{\alpha_i - \theta}\right] = \frac{\alpha_{14,D} x_{14,D}}{\alpha_{14,D} - \theta} + \frac{\alpha_{16,D} x_{16,D}}{\alpha_{16,D} - \theta} + \frac{\alpha_{18,D} x_{18,D}}{\alpha_{18,D} - \theta} + \frac{\alpha_{20,D} x_{20,D}}{\alpha_{20,D} - \theta}$$

$$1 - q = \sum \left[\frac{(\alpha_i x_i)_A}{\alpha_i - \theta}\right] = \frac{\alpha_{14,A} x_{14,A}}{\alpha_{14,A} - \theta} + \frac{\alpha_{16,A} x_{16,A}}{\alpha_{16,A} - \theta} + \frac{\alpha_{18,A} x_{18,A}}{\alpha_{18,A} - \theta} + \frac{\alpha_{20,A} x_{20,A}}{\alpha_{20,A} - \theta}$$

Como el alimento entra a su temperatura de ebullición:

$q = 1$.

Sustituyendo valores:

$$1 - 1 = 0 = \frac{(6{,}13)(0{,}05)}{(6{,}13) - \theta} + \frac{(2{,}42)(0{,}35)}{(2{,}42) - \theta} + \frac{(1{,}00)(0{,}50)}{(1{,}00) - \theta} + \frac{(0{,}39)(0{,}10)}{(0{,}39) - \theta}$$

Resolviendo: $\theta = 1{,}5161$.

Sustituyendo valores:

$$R_{\text{mín}} + 1 = \frac{(6{,}13)(0{,}157)}{(6{,}13) - (1{,}5161)} + \frac{(2{,}42)(0{,}693)}{(2{,}42) - (1{,}5161)} + \frac{(1{,}00)(0{,}148)}{(1{,}00) - (1{,}5161)} + \frac{(0{,}39)(0{,}0019)}{(0{,}39) - (1{,}5161)}$$

$$\therefore \quad R_{\text{mín}} = 0{,}74$$

Aplicando la ecuación de Fenske:

$$N_{\text{mín}} = \frac{\log\left\{\left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}}\right)_D \left(\frac{x_{cp}}{x_{cl}}\right)_R\right\}}{\log(\alpha_{cl,cp})_{\text{promedio}}} \quad \therefore \quad N_{\text{mín}} = \frac{\log\left\{\left(\frac{0{,}693}{0{,}148}\right)\left(\frac{0{,}657}{0{,}197}\right)\right\}}{\log(2{,}40)} = 3{,}14$$

4) Utilizaremos la gráfica de Gilliland:

Ordenadas: $\dfrac{N - N_{\text{mín}}}{N - 1}$

Abscisas: $\dfrac{(L/D) - (L/D)_{\text{mín}}}{(L/D) + 1} = \dfrac{(1{,}8) - (0{,}74)}{(1{,}8) + 1} = 0{,}38$

De la figura: $\dfrac{N - N_{\text{mín}}}{N + 1} = \dfrac{N - 3{,}14}{N + 1} = 0{,}32 \quad \therefore \quad N = 5{,}1$

5) $\alpha_{ir} = \dfrac{K_i}{K_r} = \dfrac{y_i/x_i}{y_r/x_r} \quad \therefore \quad y_i = \alpha_{ir} \dfrac{x_i}{x_r} y_r \quad \therefore \quad y_i = \alpha_{i,18} \dfrac{x_i}{x_{18}} y_{18}$

— $\alpha_{i,18}$ se calcula de la ecuación: $\alpha_{i,18} = 10^{(\log P_i - \log P_{18})}$.

— $\log P_i$ y $\log P_{18}$ de las Ecuaciones (1), con la temperatura que cumple con las ecuaciones:

$$\sum_i [x_{i,D} P_{i,D}] = 500 \text{ Pa}$$

$$\sum_i [x_{i,R} P_{i,R}] = 500 \text{ Pa}$$

— y_{18} a partir del balance:

$$\sum_i y_i = 1{,}00 = \left(\alpha_{14,18} \frac{x_{14}}{x_{18}} y_{18} + \alpha_{16,18} \frac{x_{16}}{x_{18}} y_{18} + y_{18} + \alpha_{20,18} \frac{x_{20}}{x_{18}} y_{18}\right)$$

ya que si

$$i = r \quad \Rightarrow \quad x_i = x_{18} \quad ; \quad y_i = y_{18}$$

Por otra parte:

$$L_n = \left(\frac{L}{D}\right) D = (1{,}8)(0{,}308) = 0{,}554 \text{ Kmol/Kmol alimento}$$

$$L_m = L_n + A = (0{,}544) + (1) = 1{,}554 \text{ Kmol/Kmol alimento}$$

$$V_n = V_m = L_n + D = (0{,}554) + (0{,}308) = 0{,}862 \text{ Kmol/Kmol alimento}$$

Ecuaciones de las líneas de operación:

$$y_{in} = \frac{L_n}{V_n} x_{i,n+1} + \frac{D}{V_n} x_{i,D} \quad \therefore \quad x_{i,n+1} = \frac{V_n}{L_n} y_{in} + \frac{D}{L_n} x_{i,D}$$

$$y_{im} = \frac{L_m}{V_m} x_{i,m+1} - \frac{R}{V_m} x_{i,R} \quad \therefore \quad x_{i,m+1} = \frac{V_m}{L_m} y_{im} + \frac{R}{L_m} x_{i,R}$$

Sector de agotamiento:

$$x_{i,m+1} = \frac{0{,}862}{1{,}554} y_{im} + \frac{0{,}692}{1{,}554} x_{i,R} \quad \therefore \quad x_{i,m+1} = 0{,}555\, y_{im} + 0{,}445 x_{i,R}$$

Sector de enriquecimiento:

$$x_{i,n+1} = \frac{0{,}862}{0{,}554} y_{in} - \frac{0{,}308}{0{,}554} x_{i,D} \quad \therefore \quad x_{i,n+1} = 1{,}556\, y_{in} - 0{,}556 x_{i,D}$$

Los cálculos se llevan a cabo como sigue:

1. La composición del vapor que deja la caldera se calcula con las ecuaciones:

$$y_i = \alpha_{i,18} \frac{x_i}{x_{18}} y_{18}$$

$$\sum_i y_i = 1{,}00 = \left(\alpha_{14,18} \frac{x_{14}}{x_{18}} + \alpha_{16,18} \frac{x_{16}}{x_{18}} + 1{,}00 + \alpha_{16,18} \frac{x_{16}}{x_{18}}\right) y_{18}$$

con la volatilidad relativa dada por la ecuación:

$$\alpha_{i,18} = 10^{(\log P_i - \log P_{18})}$$

y la temperatura 477,6 K.

Construimos la tabla:

Componente	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	Notas
Primera: $x_{i,R}$	0,0027	0,197	0,657	0,143	Temperatura Saturación:
Etapa: $\alpha_{i,18}$	5,71	2,37	1,00	0,41	477,6 K
(Caldera): $y_{i,R}$	0,013	0,390	0,548	0,049	

Nota:

$$y_{14} = \alpha_{14,18}\frac{x_{14}}{x_{18}}y_{18} = 5{,}71\,\frac{0{,}0027}{0{,}657}\,y_{18} \Rightarrow y_{14} = (5{,}71)\,\frac{(0{,}0027)}{(0{,}657)}\,(0{,}548) = 0{,}013$$

$$y_{16} = \alpha_{16,18}\frac{x_{16}}{x_{18}}y_{18} = 2{,}37\,\frac{0{,}197}{0{,}657}\,y_{18} \Rightarrow y_{16} = (2{,}37)\,\frac{(0{,}197)}{(0{,}657)}\,(0{,}548) = 0{,}390$$

$$y_{18} = \alpha_{18,18}\frac{x_{18}}{x_{18}}y_{18} = y_{18} \Rightarrow 0{,}548$$

$$y_{20} = \alpha_{20,18}\frac{x_{20}}{x_{18}}y_{18} = 0{,}41\,\frac{0{,}143}{0{,}657}\,y_{18} \Rightarrow y_{20} = (0{,}41)\,\frac{(0{,}143)}{(0{,}657)}\,(0{,}548) = 0{,}049$$

$$1{,}00 = \left[(5{,}71)\,\frac{(0{,}0027)}{0{,}657} + (2{,}37)\,\frac{(0{,}197)}{(0{,}657)} + 1{,}00 + (0{,}41)\,\frac{(0{,}143)}{0{,}657}\right]y_{18} \quad \therefore \quad y_{18} = 0{,}548$$

que se utiliza en las ecuaciones anteriores.

2. La composición del líquido en la siguiente etapa teórica se calcula con la ecuación:

Línea de operación de agotamiento:

$$x_{i,m+1} = 0{,}555\,y_{im} + 0{,}445x_{i,R}$$

donde en este caso:

y_{im} = Es la composición del vapor ascendente de la caldera, ya calculada.

$$x_{i2} = 0{,}555\,y_{i1} + 0{,}445x_{i,R}$$

$$x_{14,2} = 0{,}555\,y_{14,1} + 0{,}445x_{14,R} = (0{,}555)(0{,}013) + (0{,}445)(0{,}0027) = 0{,}008$$

$$x_{16,2} = 0{,}555\,y_{16,1} + 0{,}445x_{16,R} = (0{,}555)(0{,}390) + (0{,}445)(0{,}197) = 0{,}304$$

$$x_{18,2} = 0{,}555\,y_{18,1} + 0{,}445x_{18,R} = (0{,}555)(0{,}548) + (0{,}445)(0{,}657) = 0{,}597$$

$$x_{20,2} = 0{,}555\,y_{20,1} + 0{,}445x_{20,R} = (0{,}555)(0{,}049) + (0{,}445)(0{,}143) = 0{,}091$$

y operamos análogamente como en la etapa anterior. Se construye la tabla:

Componente	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	Notas
2.ª etapa: $x_{i,1}$	0,008	0,304	0,597	0,091	Temperatura Saturación:
(Primer piso) $\alpha_{i,18}$	5,81	2,37	1,00	0,40	474,5 K
(Primer piso) $y_{i,1}$	0,033	0,514	0,426	0,026	

3. La ecuación: $\sum x_{i,2}P_{i,2} = 500$ Pa da la temperatura del líquido.
La ecuación de las volatilidades relativas darán las correspondientes magnitudes.

4. La composición del vapor que deja esta etapa se calculará como se hizo anteriormente:

Este procedimiento se repite hasta llegar al piso de alimentación, en donde la fracción molar del componente clave ligero coincide o ha sobrepasado ligeramente a la correspondiente del componente clave pesado en la alimentación.

Componente	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	Notas
3.ª etapa: $x_{i,a}$	0,0195	0,373	0,529	0,078	Temperatura Saturación:
(Segundo piso) $(\alpha_{i,18})_a$	5,90	2,38	1,00	0,40	472,2 K
(Piso de alimentación) $y_{i,a}$	0,0736	0,568	0,338	0,020	

Componente clave ligero: C_{16}

$$x_{16A} = 0{,}35 \leqslant 0{,}373 = x_{16,a}$$

Es decir la 3.ª etapa (2.º piso) se corresponde con el de alimentación.

Para etapas del sector de enriquecimiento el procedimiento a seguir es similar. La diferencia estriba únicamente en la utilización de las ecuaciones correspondientes a las líneas de operación de enriquecimiento, que sustituyen en los cálculos a las de operación de agotamiento:

$$x_{i,n+1} = 1{,}556\, y_{i,n} - 0{,}556 x_{i,D}$$

Así se continúa:

Componente	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	Notas
4.ª etapa: $x_{i,1}$	0,072	0,488	0,444	0,030	Temperatura Saturación:
(Tercer piso) $\alpha_{i,18}$	5,98	2,40	1,00	0,39	469,9 K
(Tercer piso) $y_{i,1}$	0,0909	6,54	0,248	0,07	

Componente	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	Notas
5.ª etapa: $x_{i,1}$	0,054	0,632	0,304	0,010	Temperatura Saturación:
(Cuarto piso) $\alpha_{i,18}$	6,13	2,42	1,00	0,39	466,2 K
(Cuarto piso) $y_{i,1}$	0,153	0,705	0,140	0,02	

Como la fracción molar suma de las correspondientes al ácido mirístico (C_{14}) y al ácido palmítico (C_{16}) en el vapor:

$$\left.\begin{matrix} y_{14,5} = 0{,}153 \\ y_{16,5} = 0{,}705 \end{matrix}\right\} \; y_{14,5} + y_{16,5} = 0{,}153 + 0{,}705 = 0{,}858$$

es ligeramente superior del correspondiente valor especificado para el destilado 0,85, se supone resuelto el problema, por lo que el número de etapas teóricas necesarias para obtener las composiciones especificadas con una razón de reflujo de $(L_D/D) = 1{,}8$, es de 5.

Nota:

Los cálculos se empezarían por el extremo en donde la composición es mejor conocida.

Partiendo desde la caldera, un pequeño error en la fracción molar de los componentes más ligeros que el clave ligero dará un gran error en la composición en cabeza.

Si los cálculos se empiezan desde el condensador, lo mismo se aplica a la fracción molar de los componentes más pesados que el clave pesado.

EJEMPLO 15.5.

En una destilación de una mezcla multicomponente, las composiciones de la corriente de alimentación, producto y fondo, son las que se dan en la tabla que sigue, con concentraciones expresadas en moles %:

Componente	Composición alimentación $z_{i,A}$	Composición destilado $z_{i,D}$	Composición residuo $x_{i,R}$	K_i	Composición del líquido en el piso, n
C_1	0,50	1,1	—	14,0	0,001
C_2	5,8	15,1	—	3,4	1,35
C_3	33,7	83,8	2,3	1,35	60,8
C_4	47,1	—	76,9	0,56	25,4
C_5	12,9	—	20,8	0,70	12,4
	100,00	100,0	100,0		99,951

También queda establecida la composición del líquido en el plato n, contando desde el extremo superior de la columna.

Se requiere calcular la composición del líquido en el plato $n - 1$.

Puede suponerse que los valores de K_i permanecen constantes y que la relación de reflujo vale 4,0.

Solución:

Dado que la composición de C_3, en el piso n, se encuentra entre las composiciones de la alimentación y del destilado:

$$33{,}7 < 60{,}8 < 83{,}8$$

Este piso se halla en el sector de enriquecimiento, y la línea de operación para cualquier componente viene dada por la ecuación:

$$y_{i,n-1} = \frac{L_n}{V_n} x_{in} + \frac{Dz_{i,D}}{V_n} = \frac{(L_n/D)}{(L_n/D + 1)} x_{in} + \frac{z_{i,D}}{[L_D/D] + 1}$$

$$= \frac{4{,}0}{(4{,}0 + 1)} x_{in} + \frac{z_{iD}}{(4{,}0 + 1)} = 0{,}8x_{in} + \frac{z_{iD}}{5{,}0}$$

así, para C_1: $y_{1,n-1} = 0{,}8x_{1n} + \dfrac{0{,}011}{5{,}0} = 0{,}8x_{1n} + 0{,}0022$

para C_2: $y_{2,n-1} = 0{,}8x_{2n} + 0{,}0302$

para C_3: $y_{3,n-1} = 0{,}8x_{3n} + 0{,}1676$

para C_4: $y_{4,n-1} = 0{,}8x_{4n} + 0$

para C_5: $y_{5,n-1} = 0{,}8x_{5n} + 0$

Utilizando las ecuaciones anteriores pueden calcularse las composiciones de los vapores, y_{n-1}, que vienen del piso $n - 1$:

Componente C_1: $y_{1,R-1} = (0{,}8)(0{,}001 \cdot 10^{-2}) + 0{,}0022 = 0{,}002028$

Componente C_2: $y_{2,R-1} = (0{,}8)(1{,}35 \cdot 10^{-2}) + 0{,}0302 = 0{,}0410$

Componente C_3: $y_{3,R-1} = (0{,}8)(60{,}8 \cdot 10^{-2}) + 0{,}1676 = 0{,}6541$

Componente C_4: $y_{4,R-1} = (0{,}8)(25{,}4 \cdot 10^{-2}) + 0 = 0{,}2030$

Componente C_5: $y_{5,R-1} = (0{,}8)(1{,}24 \cdot 10^{-2}) + 0 = 0{,}0992$

$$\Sigma = 0{,}999328 \cong 1{,}00$$

Resulta aceptable.

La composición de los componentes del líquido en el piso $n - 1$, pueden calcularse a partir de los valores de K_i:

$$y_i = K_i x_i \qquad x_i = \frac{y_i}{K_i} \quad \Rightarrow \quad \sum x_i = \sum \frac{y_i}{K_i} = 1$$

Construimos la tabla:

Componente	y_i	K_i	$x_{i,n-1}$
C_1	0,002028	14,0	0,0001449
C_2	0,0410	3,4	0,01205
C_3	0,6541	1,35	0,48452
C_4	0,2030	0,56	0,36250
C_5	0,0992	0,70	0,14171
		$\Sigma x_{i,n-1} = 1{,}00092 \cong 1{,}00$	

Que resulta aceptable.

EJEMPLO 15.6.

Una mezcla de tres productos *A*, *B* y *C*, que se encuentra en su punto de ebullición, debe destilarse de forma continua utilizando una columna de pisos en la que la pérdida de presión a través de cada piso es de 5,0 KN/m^2.

La presión en la caldera es de 105 KN/m^2.

La relación de reflujo es de 1,5, y la composición de las corrientes de alimentación, destilado y residuo se dan en la tabla siguiente:

Componente	Composiciones (fracción molar)		
	Alimentación	Destilado	Residuo
A	0,50	0,90	0,05
B	0,36	0,10	0,65
C	0,04	—	0,30
	0,90	1,00	1,00

Temperatura *K*	386	388	390	391	393
Componente	Presión de vapor (KN/m^2)				
A	1,59	253	279	285	295
B	107	113	119	123	132
C	48,7	51,3	54,0	56,0	60,0

Las presiones de vapor de los componentes puros también son datos del problema, en un intervalo limitado de temperaturas, tal como se indica.

Calcular:

a) La temperatura del líquido en la caldera.

b) La composición del vapor ubicado por encima del líquido en la caldera.

c) La composición del líquido en el primer piso ubicado por encima de la caldera.

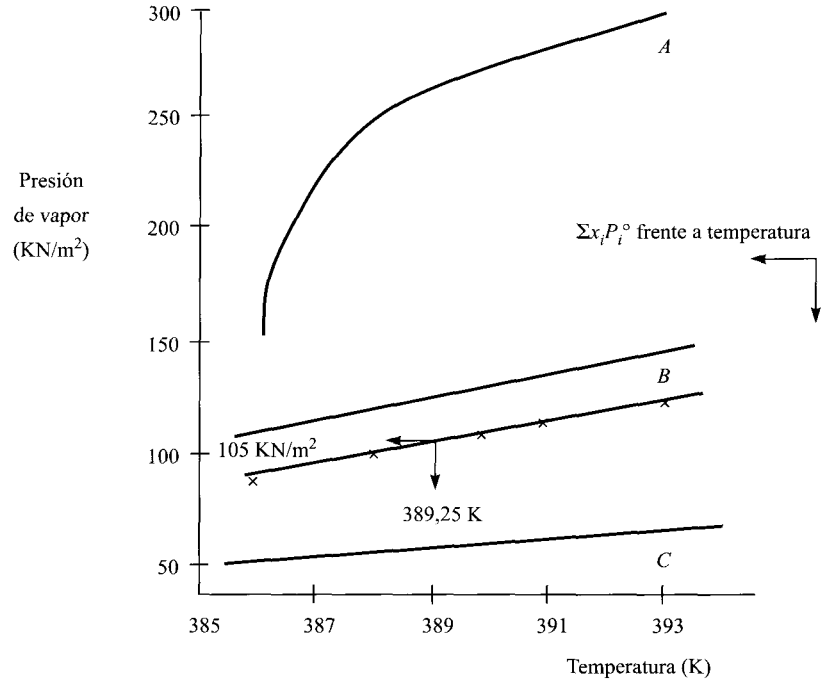
d) La composición del vapor que sube desde el primer piso.

e) La composición del líquido en el piso segundo.

Indicar como podría estimarse el número de pisos teóricos de la columna.

Solución:

Se representan gráficamente:
Presión de vapor (KN/m^2) frente a temperatura (K).



a) Cálculo de la temperatura de la caldera.

La presión en la caldera es de 105 KN/m^2.

Si la mezcla de los tres componentes se considera ideal, la suma de las presiones parciales de cada componente debe igualar a la presión total:

$$P_A^o x_A + P_B^o x_B + P_C^o x_C = 105 \text{ KN/m}^2$$

Calculamos $x_i P_i^o$, a cada temperatura para cada componente. Puede construirse la siguiente tabla:

Temperatura	386	388	390	391	393
0,05 P_A^o	7,95	12,65	13,95	14,25	14,75
0,65 P_B^o	69,55	73,73	77,35	79,95	85,80
0,30 P_C^o	14,61	15,39	16,20	16,80	18,00
$\Sigma\, x_i P_i^o$	92,11	101,49	107,50	111,00	118,55

En la figura anterior, se incluye una representación gráfica de:

$$\Sigma\, x_i P_i^o \text{ frente a temperatura}$$

La temperatura a la cual $\sum x_i P_i^o = 105$ KN/m^2 es de 389,25 K.

b) Cálculo de la composición del vapor que sale de la caldera:
Para cada componente se verifica: $Py_i = x_i P_i^o$.
A la temperatura de 389,25 K:

$$P_A^o = 272 \qquad P_B^o = 117 \qquad P_C^o = 53{,}0$$

$$y_i = \frac{P_i^o}{P} x_i$$

$$y_A = \frac{272}{105} 0{,}05 = 0{,}130 \quad ; \quad y_B = 0{,}724 \quad ; \quad y_C = 0{,}151$$

$$\sum y_i = 1{,}005 \neq 1{,}000$$

Se corrigen estos valores multiplicando por el factor: 1/1,005. Así se tiene:

$$y_A = 0{,}129 \qquad y_B = 0{,}721 \qquad y_C = 0{,}150$$

$$\sum y_i = 1{,}000$$

c) Composición del líquido en el piso primero:

$$\frac{L_n}{D} = 1{,}5 \quad \therefore \quad L_n = 1{,}5D$$

$$V_n = L_n + D$$

$$\left.\begin{array}{l} A = D + R \quad \therefore \quad 100 = D + R \\ \text{Componente } A\text{: } (100)(0{,}50) = D(0{,}90) + R0{,}05 \end{array}\right\} \begin{array}{l} D = 52{,}94 \text{ Kmol} \\ R = 47{,}05 \text{ Kmol} \end{array}$$

$$V_n = 115D + D = 2{,}5D = (2{,}5)(52{,}94) = 132{,}35 \text{ Kmol}$$

$$L_n = 1{,}5D = (1{,}5)(52{,}94) = 79{,}41 \text{ Kmol}$$

Recta operativa de enriquecimiento:

$$y_{in} = \frac{L_n}{V_n} x_{i,n+1} + \frac{Dz_{i,D}}{V_n} = \frac{(79{,}41)}{(132{,}25)} x_{i,n+1} + \frac{(52{,}94)}{(132{,}25)} z_{i,D}$$

$$y_{in} = 0{,}6x_{i,n+1} + 0{,}4z_{i,D}$$

Recta operativa de agotamiento:

$$\left.\begin{array}{l} V_m = L_m - R \\ L_m = L_n + A \end{array}\right\} \; V_m = (L_n + A) - R = [(79{,}41) + (100)] - 47{,}06 = 132{,}35$$

$$L_m(79{,}41) + (100) = 179{,}41 \text{ Kmol}$$

$$y_{im} = \frac{L_m}{V_m} x_{i,m+1} - \frac{R}{V_m} x_{i,R} = \frac{179{,}41}{132{,}35} x_{i,m+1} + \frac{47{,}06}{132{,}35} x_{iR}$$

$$y_{im} = 1{,}356x_{i,m+1} - 0{,}356x_{i,R}$$

Para el componente A:

$$y_{A,m} = (1{,}356)x_{A,m+1} - (0{,}356)x_{AR} = (1{,}356)x_{A,m+1} - (0{,}356)(0{,}05)$$

$$y_{A,m} = (1{,}356)x_{A,m+1} - 0{,}0178$$

Para el componente B:

$$y_{B,m} = (1{,}356)x_{B,m+1} - (0{,}356)(0{,}65)$$

$$y_{B,m} = (1{,}356)x_{B,m+1} - 0{,}231$$

Para el componente C:

$$y_{C,m} = (1{,}356)x_{C,m+1} - (0{,}356)(0{,}30)$$

$$y_{C,m} = (1{,}356)x_{C,m+1} - 0{,}107$$

Conocemos: $y_{A,m} = 0{,}129$; $y_{B,m} = 0{,}721$; $y_{C,m} = 0{,}150$

$$y_{A,m} = (1{,}356)x_{A,m+1} - 0{,}0178 = 0{,}129 \quad \therefore \quad x_{A,m+1} = 0{,}108$$

$$y_{B,m} = (1{,}356)x_{B,m+1} - 0{,}231 = 0{,}721 \quad \therefore \quad x_{B,m+1} = 0{,}702$$

$$y_{C,m} = (1{,}356)x_{C,m+1} - 0{,}107 = 0{,}150 \quad \therefore \quad x_{C,m+1} = 0{,}190$$

$$\sum_i x_{i,m+1} = 1{,}000$$

d) Composición del vapor que sube desde el primer piso.
Presión por encima del primer piso: $105 - 5{,}0 = 100$ KN/m^2.

$$x_A P_A^o + x_B P_B^o + x_C P_C^o = 100 \quad ; \quad P y_i = x_i P_i^o \quad \therefore \quad y_i = \frac{p_i^o}{P} x_i$$

Construimos la tabla:

		Temperatura: 386 K		Temperatura: 385,9 K	
Componente	P_i^o	x_i	$y_i = (P_i^o/P)x_i$	P_i^o	$y_i = (P_i^o/P)x_i$
A	158	0,108	$\frac{158}{100}\,0{,}108 = 0{,}171$	150	$\frac{150}{100}\,0{,}108 = 0{,}162$
B	107	0,702	0,751	106,5	0,748
C	48,5	0,190	0,092	49,5	0,094
			$\sum_i y_i = 1{,}014$		$\sum_i y_i = 1{,}004$

Puesto que $\sum_i y_i = 1{,}004 \cong 1{,}000$, los valores se consideran como buenos.

e) Composición del líquido en el piso segundo.
Volvemos a utilizar las líneas de operación en el sector de agotamiento.

Componente A: $y_{A,m} = (1{,}356)x_{A,m+1} - 0{,}0178 = 0{,}162 \quad \therefore \quad x_{A,2} = 0{,}132$

Componente B: $y_{B,m} = (1{,}356)x_{B,m+1} - 0{,}231 = 0{,}748 \quad \therefore \quad x_{B,2} = 0{,}722$

Componente C: $y_{C,m} = (1{,}356)x_{C,m+1} - 0{,}107 = 0{,}094 \quad \therefore \quad x_{C,2} = 0{,}148$

$$\sum_i x_{i,m+1} = 1{,}002$$

que consideramos como buenas.

Número de platos teóricos.

Siguiendo, piso a piso, hacia el extremo superior de la columna, pueden repetirse los cálculos anteriores.

A, puede considerarse como el componente clave ligero.

B, puede considerarse como el componente clave pesado.

Así, en la alimentación:

$$\frac{x_{cL}}{x_{cp}} = \frac{0{,}50}{0{,}36} = 1{,}38$$

En la caldera: $\dfrac{x_{cL}}{x_{cp}} = \dfrac{0{,}05}{0{,}65} = 0{,}076$

En el piso 1: $\dfrac{x_{cL}}{x_{cp}} = \dfrac{0{,}108}{0{,}702} = 0{,}154$

En el piso 2: $\dfrac{x_{cL}}{x_{cp}} = \dfrac{0{,}132}{0{,}722} = 0{,}183$

Esta proporción aumentará conforme se asciende en la columna hasta que se alcanza la relación de la alimentación 1,38. Se llega así al límite del sector de agotamiento.

Por encima del piso de alimentación, el procedimiento se repite en la misma forma, excepto que al calcular las composiciones de líquido, se emplean las líneas de operación del sector de enriquecimiento.

Se alcanza el piso superior cuando las composiciones del vapor equivalen a las especificaciones del producto de cabeza.

EJEMPLO 15.7.

Una mezcla de orto, meta y para-mononitrotolueno conteniendo 60, 4 y 36 moles por ciento respectivamente de los tres isómeros se destila para dar un producto de cabeza de 98 mol por ciento de orto, y de fondo de 12,5 mol por ciento de orto.

La mezcla se destila a la temperatura de 410 °K requiriéndose una presión en la caldera de 6,0 KN/m^2 (0,06 bar).

Si se utiliza una razón de reflujo de 5. ¿Cuántos pisos se necesitarán y cuales serán las composiciones aproximadas de las corrientes productos?

Datos y notas:

— La volatilidad del orto relativa al isómero para es de 1,70, y la del meta 1,16, en el intervalo de temperatura comprendido entre 380 y 415 °K.

— Como primera suposición se tiene:

Un destilado que contiene 0,6% molar de meta y 1,4% molar de para.

— La temperatura de destilación ha sido fijada en 410 °K por consideraciones de seguridad requiriéndose una presión en la caldera de 6,0 KN/m^2.

Solución:

100 Kmol/h de alimento:

Balance de materia global: $100 = D + R$

Balance de componente orto: $(100)(0,60) = Dz_{o,D} + Rx_{o,R}$

$\Big\}$ $D = 55,56$ Kmol/h, $R = 44$ Kmol/h

Balance de materia de componente meta:

$(100)(0,04) = (55,56)(0,6) + (44,44)(x_{m,R})$

Balance de materia de componente para:

$(100)(0,36) = (55,56)(0,014) + (44,44)(x_{p,R})$

$\Big\}$ $x_{m,R} = 0,83$, $x_{p,R} = 0,792$

Componente	Alimento		Destilado		Residuo	
	Kmol/h	(% mol)	Kmol/h	(% mol)	Kmol/h	(% mol)
Orto, *o*	60	60	54,44	98,0	5,56	12,5
Meta, *m*	4	4	0,33	0,6	3,67	8,3
Para, *p*	36	36	0,79	1,4	35,21	79,2
	100	100	55,56	100	44,44	100

Sector de enriquecimiento:

$$L_n = 5D = 5(55{,}56) = 277{,}8 \text{ Kmol/h}$$
$$V_n = L_n + D = 5D + D = 6(55{,}56) = 333{,}4 \text{ Kmol/h}$$

Sector de agotamiento:

$$L_m = L_n + A = 277{,}8 + 100 = 377{,}8 \text{ Kmol/h}$$
$$V_m = L_m - R = 377{,}8 - 44{,}44 = 233{,}4 \text{ Kmol/h}$$

Ecuaciones de las líneas de operación de agotamiento:

$$y_{im} = \frac{L_m}{V_m} x_{i,m+1} - \frac{R}{V_m} x_{i,R}$$

Componente Orto:

$$y_{o,m} = \frac{377{,}8}{333{,}4} x_{o,m+1} - \frac{44{,}44}{333{,}4} x_{o,R} \quad \therefore \quad y_{o,m} = 1{,}133x_{o,m+1} - 0{,}0166$$

Componente Meta:

$$y_{m,m} = 1{,}133x_{m,m+1} - 0{,}011$$

Componente Para:

$$y_{p,m} = 1{,}133x_{p,m+1} - 0{,}105$$

Ecuaciones de las líneas de operación de enriquecimiento:

$$y_{in} = \frac{L_n}{V_n} x_{i,n+1} + \frac{D}{V_n} z_{i,D}$$

Componente Orto:

$$y_{o,n} = \frac{L_n}{V_n} x_{o,n+1} + \frac{D}{V_n} z_{o,D} = \frac{277{,}8}{333{,}4} x_{o,n+1} + \frac{55{,}56}{333{,}4} (0{,}98) \quad \therefore \quad y_{o,n} = 0{,}833x_{o,n+1} + 0{,}163$$

Componente Meta:

$$y_{m,n} = 0{,}833x_{m,n+1} + 0{,}011$$

Componente Para:

$$y_{p,n} = 0{,}833x_{p,n+1} + 0{,}002$$

Composición del líquido en el primer piso:

— La composición del vapor en la caldera se determina a partir de la ecuación:

$$y_{i,R} = \alpha_{i,R} x_{i,R} / \sum_i \alpha_{i,R} x_{i,R}$$

Nota:

$$\left.\begin{aligned} y_i &= K_i x_i \\ \alpha_{ir} &= \frac{K_i}{K_r} \quad \therefore \quad K_i = \alpha_{ir} K_r \end{aligned}\right\} \; y_i = K_r \alpha_{ir} x_i$$

$$\sum_i y_i = K_r \sum_i \alpha_{ir} x_i = 1 \quad \therefore \quad K_r = \frac{1}{\sum_i \alpha_{ir} x_i}$$

$$y_i = K_r \alpha_{ir} x_i = \frac{1}{\sum_i \alpha_{ir} x_i} \alpha_{ir} x_i = \frac{\alpha_{ir}}{\sum_i \alpha_{ir} x_i} x_i$$

— La composición del líquido en el primer piso se determina por la ecuación:

$$y_{im} = \frac{L_m}{V_m} x_{i,m+1} - \frac{R}{V_m} x_{im}$$

Componente	$x_{i,R}$	$\alpha_{i,R}$	$\alpha_{i,R} x_{i,R}$	$y_{i,R}$
o	0,125	1,70	0,211	0,191
m	0,083	1,16	0,096	0,088
p	0,792	1,00	0,792	0,721
	1,000		$\Sigma = 1{,}099$	1

La composición del líquido en el piso primero:
Componente Orto:

$$0{,}191 = 1{,}133 x_{o,1} - 0{,}0166 \quad \therefore \quad x_{o,1} = 0{,}183$$

Componente Meta:

$$0{,}088 = 1{,}133 x_{m,l} - 0{,}011 \quad \therefore \quad x_{m,1} = 0{,}088$$

Componente Para:

$$0{,}721 = 1{,}133 x_{p,1} - 0{,}105 \quad \therefore \quad x_{p,1} = 0{,}729$$

Componente	x_{i1}	α_{i1}	$\alpha_{i1} x_{i1}$	y_{i1}
o	0,183	1,70	0,308	0,270
m	0,088	1,16	0,102	0,090
p	0,792	1,00	0,792	0,640
	1,000		$\Sigma = 1{,}439$	$\Sigma = 1{,}000$

Análogamente:

Componente	x_{i2}	α_{i2}	$\alpha_{i2}x_{i2}$	y_{i2}
o	0,253	1,70	0,430	0,357
m	0,089	1,16	0,103	0,086
p	0,658	1,00	0,658	0,557
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}191$	$\Sigma = 1{,}000$

Componente	x_{i3}	α_{i3}	$\alpha_{i3}x_{i3}$	y_{i3}
o	0,330	1,70	0,561	0,450
m	0,086	1,16	0,100	0,080
p	0,584	1,00	0,584	0,470
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}245$	$\Sigma = 1{,}000$

Componente	x_{i4}	α_{i4}	$\alpha_{i4}x_{i4}$	y_{i4}
o	0,411	1,70	0,698	0,537
m	0,080	1,16	0,093	0,071
p	0,509	1,00	0,509	0,392
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}300$	$\Sigma = 1{,}000$

Componente	x_{i5}	α_{i5}	$\alpha_{i5}x_{i5}$	y_{i5}
o	0,488	1,70	0,830	0,613
m	0,072	1,16	0,083	0,061
p	0,440	1,00	0,440	0,326
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}353$	$\Sigma = 1{,}000$

Componente	x_{i6}	α_{i6}	$\alpha_{i6}x_{i6}$	y_{i6}
o	0,556	1,70	0,944	0,674
m	0,063	1,16	0,073	0,052
p	0,381	1,00	0,381	0,274
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}398$	$\Sigma = 1{,}000$

Hasta aquí son las composiciones de los pisos por debajo del de alimentación.

Componente	x_{i7}	α_{i7}	$\alpha_{i7}x_{i7}$	y_{i7}
o	0,609	1,70	1,035	0,721
m	0,055	1,16	0,064	0,044
p	0,336	1,00	0,336	0,235
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}435$	$\Sigma = 1{,}000$

El líquido sobre el piso 7, tiene una composición tal que la razón de las concentraciones de orto y para se aproxima a la correspondiente del alimento, por lo que dicha corriente alimento se introducirá en este piso.

A partir de aquí se operará con las ecuaciones de las líneas operativas de enriquecimiento, de forma análoga a como se hizo en el sector de agotamiento.

Componente	x_{i8}	α_{i8}	$\alpha_{i8}x_{i8}$	y_{i8}
o	0,721	1,70	1,136	0,770
m	0,044	1,16	0,059	0,040
p	0,235	1,00	0,235	0,190
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}475$	$\Sigma = 1{,}000$

Componente	x_{i9}	α_{i9}	$\alpha_{i9}x_{i9}$	y_{i9}
o	0,728	1,70	1,238	0,816
m	0,047	1,16	0,054	0,035
p	0,225	1,00	0,225	0,146
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}517$	$\Sigma = 1{,}000$

Componente	x_{i10}	α_{i10}	$\alpha_{i10}x_{i10}$	y_{i10}
o	0,728	1,70	1,330	0,856
m	0,041	1,16	0,047	0,030
p	0,177	1,00	0,177	0,144
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}554$	$\Sigma = 1{,}030$

Componente	x_{i11}	α_{i11}	$\alpha_{i11}x_{i11}$	y_{i11}
o	0,832	1,70	1,415	0,891
m	0,035	1,16	0,040	0,025
p	0,133	1,00	0,133	0,084
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}588$	$\Sigma = 1{,}000$

Componente	x_{i12}	α_{i12}	$\alpha_{i12}x_{i12}$	y_{i12}
o	0,874	1,70	1,485	0,920
m	0,029	1,16	0,033	0,020
p	0,097	1,00	0,097	0,060
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}615$	$\Sigma = 1{,}000$

Componente	x_{i13}	α_{i13}	$\alpha_{i13}x_{i13}$	y_{i13}
o	0,907	1,70	1,542	0,940
m	0,023	1,16	0,027	0,017
p	0,070	1,00	0,070	0,043
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}639$	$\Sigma = 1{,}000$

Componente	x_{i14}	α_{i14}	$\alpha_{i14}x_{i14}$	y_{i14}
o	0,932	1,70	1,585	0,957
m	0,019	1,16	0,022	0,013
p	0,049	1,00	0,049	0,030
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}656$	$\Sigma = 1{,}000$

Componente	x_{i15}	α_{i15}	$\alpha_{i15}x_{i15}$	y_{i15}
o	0,953	1,70	1,620	0,970
m	0,014	1,16	0,016	0,010
p	0,033	1,00	0,033	0,020
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}669$	$\Sigma = 1{,}669$

Componente	x_{i16}	α_{i16}	$\alpha_{i16}x_{i16}$	y_{i16}
o	0,968	1,70	1,632	0,980
m	0,010	1,16	0,012	0,007
p	0,022	1,00	0,022	0,013
	$\Sigma = 1{,}000$		$\Sigma = 1{,}666$	$\Sigma = 1{,}000$

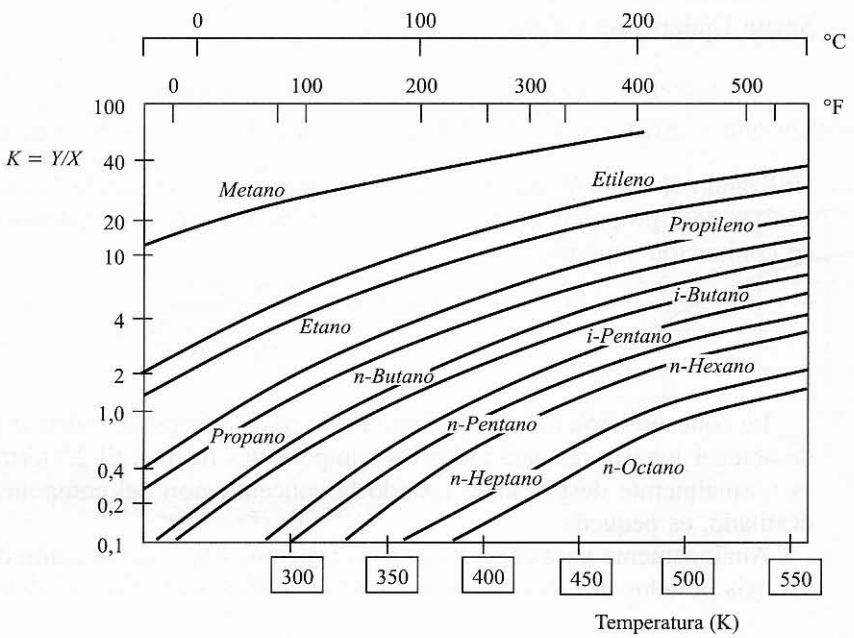
El vapor del piso 16 tiene la concentración requerida del isómero orto, y las correspondientes a la de los isómeros meta y para están lo suficientemente cercanas como para considerarlas adecuadas. Por lo que el número total de pisos es de 16.

EJEMPLO 15.8.

Una mezcla de hidrocarburos desde, $n-C_4$, a, $n-C_7$, va a ser destilada dando productos de tope y fondo con las composiciones que se muestran en la siguiente tabla:

Componente	Alimento	Destilado		Residuo	
	A	D	$z_{i,D}$	R	$x_{i,R}$
$n-C_4$ (Componente clave ligero)	40	39	0,975	1	0,017
$n-C_5$ (Componente clave pesado)	23	1	0,025	22	0,367
$n-C_6$	17	—	—	17	0,283
$n-C_7$	20	—	—	20	0,333
	$A = 100$	$D = 40$	1,000	$R = 60$	1,000

La destilación se realiza a la presión de 8 bar y el alimento está a la temperatura de 372 K. Los valores de las razones de equilibrio se dan en la figura:



Datos y notas:

— Para las temperaturas en las zonas de conjunción tómese las siguientes expresiones:

$$\left.\begin{matrix}\text{Temperatura zona conjunción superior}\\ \text{de enriquecimiento}\end{matrix}\right\} : T_n = T_D + 0{,}33(T_R - T_D)$$

$$\left.\begin{matrix}\text{Temperatura zona conjunción inferior}\\ \text{de agotamiento}\end{matrix}\right\} : T_m = T_D + 0{,}67(T_R - T_D)$$

— Según Colburn, el valor aproximado para la composición del componente clave ligero en la zona de conjunción superior viene dada por la expresión:

$$x_{n,cl} = \frac{r_A}{(1 + r_A)\left(1 + \sum_i \alpha_i x'_{i,1}\right)} \quad \text{y} \quad x_{n,cp} = \frac{x_{cl,n}}{r_a} \tag{1}$$

donde:

r_a = Es la razón de los componentes clave en el piso de alimentación (la razón de los componentes claves en la parte líquida del alimento).

$$r_a = \frac{x_{cl,a}}{x_{cp,a}}$$

α_i = La volatilidad relativa del componente i al clave pesado.

$x'_{i,A}$ = La fracción molar de cada componente más pesado que el clave pesado en la porción líquida del alimento.

— Según Underwood y Fenske:

$$R_m = \left(\frac{L_n}{D}\right)_{\text{mín}} = \frac{1}{\alpha_{cl,cp} - 1}\left\{\frac{x_{cl,D}}{x_{cl,n}} - \alpha_{cl,cp}\frac{x_{cl,D}}{x_{cl,n}}\right\} \tag{2}$$

— Utilizando el valor R_m aproximado de Underwood y Fenske, la Ecuación (1) se puede reorganizar para proporcionar las concentraciones de todos los componentes ligeros en la zona de conjunción superior:

$$x_{in} = \frac{x_{i,D}}{(\alpha_i - 1)R_m + \alpha_i \dfrac{x_{cp,D}}{x_{cp,n}}}$$

La concentración del componente clave pesado se puede calcular por diferencia, después de obtener los valores para todos los componentes ligeros. El 2.° término en el denominador es normalmemte despreciable cuando la concentración del componente clave pesado en el destilado, es pequeña.

Análogamente para el sector de agotamiento, y la concentración de todos los componentes más pesados que el clave pesado:

$$x_{im} = \frac{x_{cl,cp}x_{i,R}}{(\alpha_{cl,cp} - \alpha_i)\left(\dfrac{L_m}{R}\right) + \alpha_i\left(\dfrac{x_{cl,R}}{x_{cl,m}}\right)}$$

donde:

x_{im} y $x_{i,R}$ = Son las composiciones de un componente pesado dado, en la zona de conjunción y en el residuo respectivamente.

$x_{cl,m}$ y $x_{cl,R}$ = Son las composiciones del componente clave ligero en la zona de conjunción y en R, respectivamente.

L_m/R = La razón molar del líquido en la zona de conjunción al producto de fondo (residuo).

$\alpha_{cl,cp}$ = La volatilidad relativa del componente clave ligero al clave pesado.

α_i = La volatilidad relativa de un componente respecto al clave pesado.

De nuevo, el segundo término del denominador se puede despreciar normalmente.

— La relación de Colburn puede escribirse de la siguiente forma:

$$\frac{r_m}{r_n} = \psi = \frac{1}{(2 - \sum b_{im}\alpha_i x_{im})(1 - \sum b_{in}x_{in})}$$

donde:

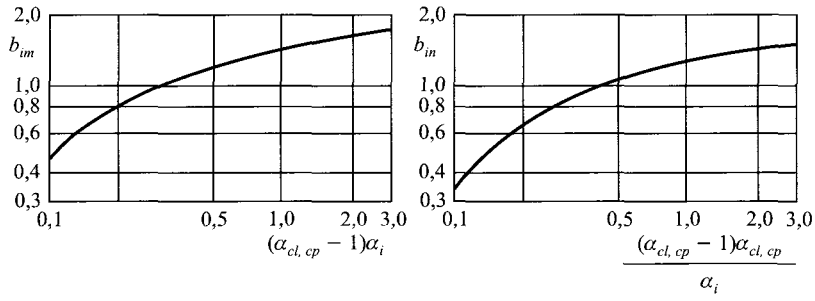
r_m = Es la razón de composiciones del componente clave ligero al clave pesado en la zona de conjunción del sector de agotamiento.

r_n = Es la razón de composiciones del componente clave ligero al clave pesado en la zona de conjunción superior, de enriquecimiento.

$\sum_i b_{im}\alpha_i x_{im}$ = Es el sumatorio del producto $b_{im}\alpha_i x_{im}$, para todos los componentes más pesados que el clave pesado en la zona de conjunción inferior.

$\sum_i b_{in}x_{in}$ = Es el sumatorio del producto $b_{in}x_{in}$, para todos los componentes más ligeros que el clave ligero en la zona de conjunción superior.

b_{im} y b_{in} = Los factores a utilizar en la solución de Colburn, y que vienen dados en la figura siguiente:



Solución:

— Cálculo de la temperatura del destilado: T_D.

$$y_{i,D} = K_{i,D}x_{i,D} \quad \therefore \quad x_{i,D} = \frac{y_{i,D}}{K_{i,D}} \rightarrow \sum x_{i,D} = \sum \frac{y_{i,D}}{K_{i,D}}$$

$$z_{i,D} = x_{i,D}$$

Construimos la tabla:

Componente	$y_{i,D}$	$T_D = 344$ K		$T_D = 343$ K	
		$K_{i,D}$	$x_{i,D}/K_{i,D}$	$K_{i,D}$	$x_{i,D}/K_{i,D}$
$n - C_4$ (Componente clave ligero)	0,975	1,05	0,929	1,04	0,938
C_5 (Componente clave pesado)	0,025	0,41	0,061	0,405	0,062
	1,000		0,990		1,000

Temperatura de rocío = 343 K = T_D.

— Cálculo de la temperatura del residuo: T_R.

$$y_{i,R} = K_{i,R}x_{i,R} \rightarrow \sum_i y_{i,R} = \sum_i k_{i,R}x_{i,R}$$

Construimos la tabla

Componente	$x_{i,R}$	$T_R = 419$ K		$T_R = 416$ K	
		$K_{i,R}$	$K_{i,R}x_{i,R}$	$K_{i,R}$	$K_{i,R}x_{i,R}$
$n - C_4$ (Componente clave ligero)	0,017	3,05	0,052	2,93	0,050
C_5 (Componente clave pesado)	0,367	1,6	0,586	1,54	0,565
C_6	0,283	0,87	0,246	0,82	0,232
C_7	0,333	0,49	0,163	0,46	0,153
	1,000		1,047		1,000

Temperatura de burbuja = 416 K = T_R.

— Cálculo de la condición del alimento.

Para determinar la condición del alimento hay que calcular su temperatura de ebullición. Se debe cumplir:

$$y_{i,A} = K_{i,A} \rightarrow \sum_i y_{i,A} = \sum_i k_{i,A}x_{i,A} = 1$$

Construimos la tabla:

Componente	$x_{i,A}$	$T_A = 377$ K		$T_A = 376$ K	
		$K_{i,A}$	$K_{i,A}x_{i,A}$	$K_{i,A}$	$K_{i,A}x_{i,A}$
$n - C_4$ (Componente clave ligero)	0,40	1,80	0,720	1,78	0,712
C_5 (Componente clave pesado)	0,23	0,81	0,186	0,79	0,182
C_6	0,17	0,39	0,066	0,38	0,065
C_7	0,20	0,19	0,038	0,185	0,037
	1,000		1,010		0,996

T_A es aproximadamente 376 °K.

Y puesto que el alimento está a 372 K, se puede suponer que se trata de un líquido a su temperatura de ebullición.

— Cálculo de las temperaturas de las zonas de conjunción:

Temperatura de la zona de conjunción superior de enriquecimiento:

$$T_n = T_D + 0{,}33(T_R - T_D) = 343 + 0{,}33(416 - 343) = 367 \text{ K}$$

Temperatura de la zona de conjunción inferior de agotamiento:

$$T_m = T_D + 0{,}67(T_R - T_D) = 343 + 0{,}67(416 - 343) = 391 \text{ K}$$

— Cálculo de la razón de reflujo mínima aproximada:

Construimos la tabla:

Componente	$T_n = 367$ K $\alpha_i = K_i/K_r$	$T_m = 391$ K $\alpha_i = K_i/K_r$	$x'_{i,A}$	$\alpha_i x'_{i,A}$ (367)
$N - C_4$ (*cl*)	2,38	2,00	—	—
C_5 (*cp*)	1,00	1,00	—	—
C_6	0,455	0,464	0,17	0,077
C_7	0,220	0,254	0,20	0,044
				0,121

La razón de las composiciones de componentes claves en el alimento:

$$r_a = \frac{x_{4,a}}{x_{5,a}} = \frac{0{,}40}{0{,}23} = 1{,}740$$

Según Colburn el valor aproximado para la composición del componente clave ligero en la zona de conjunción viene dado por la ecuación:

$$x_{n,cl} = \frac{r_a}{(1 + r_a)(1 + \sum \alpha_i x'_{ia})}$$

$$x_{n,cl} = x_{n,4} = \frac{1{,}740}{(1 + 1{,}740)(1 + 0{,}121)} = 0{,}565$$

$$r_a = \frac{x_{cl,a}}{x_{c,pa}} \quad \Rightarrow \quad (x_{n,cl})\frac{1}{r_A} = (x_{n,cl})\left(\frac{x_{cl,a}}{x_{cp\,a}}\right) \cong x_{cp,n}$$

$$x_{cp,n} = \frac{0{,}565}{1{,}740} = 0{,}325$$

Según Underwood y Fenske:

$$R_m = \left(\frac{L_n}{D}\right)_{\text{mín}} = \frac{1}{\alpha_{cl,cp} - 1}\left\{\frac{x_{cl,D}}{x_{cp,n}} - \alpha_{cl,cp}\frac{x_{cp,D}}{x_{cp,n}}\right\} = \frac{1}{(2{,}38 - 1)}\left\{\frac{0{,}975}{0{,}565} - 2{,}38\,\frac{0{,}025}{0{,}325}\right\} = 1{,}12$$

Las corrientes en la columna:

$$R_m = \frac{L_n}{D} \quad \therefore \quad L_n = DR_m = (40)(1{,}12) = 44{,}8 \text{ Kmol}$$

$$V_n = L_n + D = 44{,}8 + 40 = 84{,}8 \text{ Kmol}$$

$$L_m = L_n + A = 44{,}8 + 100 = 144{,}8 \text{ Kmol}$$

$$V_m = L_m - R = 144{,}8 - 60 = 84{,}4 \text{ Kmol}$$

$$\frac{L_m}{R} = \frac{144{,}8}{60} = 2{,}41$$

— Comprobaciones:

Para los componentes más ligeros que el clave pesado, se puede utilizar la $R_{\text{mín}}$ (calculada) para encontrar sus composiciones respectivas. Así:

$$x_{in} = \frac{x_{i,D}}{(\alpha_{cl,cp} - 1)R_m + \alpha_{cl,cp}(x_{cp,D}/x_{cp,n})}$$

En donde $\alpha_{cl,cp}\dfrac{x_{cp,D}}{x_{cp,n}} \to 0$ cuando $x_{cp,D} \to 0$

Así podemos simplificarla:

$$x_{in} = \frac{x_{i,D}}{(\alpha_{cl,cp} - 1)R_m}$$

Para $n - C_4$ (cl):

$$x_{4,n} = \frac{0{,}975}{(2{,}38 - 1)1{,}12} = 0{,}630$$

Para $n - C_5$:

$$x_{4,n} + x_{5,n} = 1 \quad \therefore \quad x_{5,n} = 1 - 0{,}630 = 0{,}370$$

Temperatura de zona de conjunción:

$$y_{in} = K_{in}x_{in} \rightarrow \sum_i y_{in} = \sum_i K_{in}x_{in} = 1$$

$$\sum_i K_{in}x_{in} = [(1{,}62)(0{,}630)] + [(0{,}68)(0{,}370)] = 1{,}273 \neq 1$$

Por consiguiente la temperatura calculada de 367 K para la zona de conjunción superior es incorrecta.

Tomemos otra: $T_n = 355$ K.

Construyamos la tabla:

Componente	$K_{i,335}$	$\alpha_{i,335}$	x_{in}	$K_i x_{in}$
$n - C_4$	1,35	2,55	0,562	0,759
C_5	0,53	1	0,438	0,233
			1,000	0,992 $\cong$ 1,000

Así la temperatura de la zona de conjunción superior se tomará igual a 355 °K.

Así:

$$r_n = \frac{x_{cl,n}}{x_{cp,n}} = \frac{x_{4,n}}{x_{5,n}} = \frac{0{,}562}{0{,}438} = 1{,}282$$

Puesto que no hay componentes más ligeros que el clave ligero:

$$\sum b_{in}x_{in} = 0$$

donde:

b_{in} = Son los factores en la solución de Colburn dados gráficamente.

$\sum b_{in}x_{in}$ = Suma de $b_{in}x_{in}$ para todos lo componentes más ligeros que el clave ligero en la zona de conjunción superior.

En la zona de conjunción inferior se tiene análogamente:

$$x_{im} = \frac{\alpha_{cl,cp}x_{i,R}}{(\alpha_{cl,cp} - \alpha_i)\left(\frac{L_m}{R}\right)}$$

Construyamos la tabla:

Componente	$K_{i,391}$	α_i	$\alpha_{cl,cp} - \alpha_i$	x_{im}	$K_i x_{im}$
$n - C_4$*(cl)	2,2	2	$2 - 2 = 0$	0,384	0,845
C_5 (cp)	1,1	1	$2 - 1 = 1{,}000$	0,305	0,335
C_6	0,51	0,464	$= 1{,}536$	0,153	0,078
C_7	0,28	0,254	$= 1{,}746$	0,158	0,044
				1,000	$1{,}302 \neq 1{,}000$

* x_{im} por diferencia.

Por consiguiente, la temperatura calculada de 391 K para la zona de conjunción inferior es incorrecta.

Tomemos otra: $T_m = 372$ K.

Construyamos la tabla:

Componente	$K_{i\,(372\,K)}$	α_i	$\alpha_{cl,cp} - \alpha_i$	x_{im}	$K_i x_{im}$	b_{im}	$b_{im}\alpha_i x_{im}$
$n - C_4$*	1,70	2,30	—	0,428	0,729		
C_5	0,74	1	1,30	0,270	0,200		
C_6	0,35	0,47	1,83	0,148	0,052	1,22	0,085
C_7	0,17	0,23	2,07	0,154	0,026	0,91	0,032
				1,000	1,007		0,117

* x_{im} por diferencia.

$$1{,}007 \cong 1.000 \text{ así que } T_m = 372 \text{ K}$$

Por consiguiente:

$$r_m = \frac{x_{4,m}}{x_{5,m}} = \frac{0{,}428}{0{,}270} = 1{,}586$$

$$\frac{r_m}{r_n} = \frac{1{,}586}{1{,}282} = 1{,}235$$

$$\psi = \frac{r_m}{r_n} = \frac{1}{(1 - \sum b_{im}\alpha_i x_{im})(1 - \sum b_{in} x_{in})}$$

$$\psi = \frac{1}{(1 - 0{,}117)} = \frac{1}{0{,}883} = 1{,}132$$

De aquí que $R_m \neq 1{,}12$.

— Segunda aproximación a la recta de reflujo mínima.
Tómese una $R_m = 1{,}08$

$$L_n = \left(\frac{L_n}{D}\right)_D = (1{,}08)(40) = 43{,}2 \text{ Kmol}$$

$$V_n = L_n + D = (43{,}2) + 40 = 83{,}2 \text{ Kmol}$$

$$L_m = L_n + A = (43{,}2) + 100 = 143{,}2 \text{ Kmol}$$

$$V_m = L_m - R = 143{,}2 - 60 = 83{,}2 \text{ Kmol}$$

— Tómese para T_n el valor de 355 K como antes.
Construyamos la tabla:

Componente	$K_{i,391}$	α_i	x_{im}	$K_i x_{im}$
$n - C_4$	1,35	2,55	0,582	0,785
C_5	0,53	1	0,418	0,221
			1,000	1,006 ≅ 1,000

$$r_n = \frac{x_{4,n}}{x_{5,n}} = \frac{0{,}582}{0{,}418} = 1{,}398$$

— Tómese para T_m el valor de 372 K como antes:
Construyamos la tabla:

Componente	$K_{i\,(372\,\text{K})}$	α_i	$\alpha_{cl,cp} - \alpha_i$	x_{im}	$K_i x_{im}$	b_{im}	$b_{im}\alpha_i x_{im}$
$n - C_4$ * (cl)	1,70	2,30	—	0,424	0,721		
$C_5\,(cp)$	0,74	1	1,30	0,272	0,201		
C_6	0,35	0,47	1,83	0,149	0,052	1,22	0,085
C_7	0,17	0,23	2,07	0,155	0,026	0,91	0,034
				1,000	1,000		0,119

* x_{im} por diferencia.

$$r_m = \frac{x_{4,m}}{x_{5,m}} = \frac{0{,}424}{0{,}272} = 1{,}558$$

$$\frac{r_m}{r_n} = \frac{1{,}558}{1{,}393} = 1{,}12$$

$$\psi = \frac{r_m}{r_n} = \frac{1}{(1 - \sum b_{im}\alpha_i x_{im})} = \frac{1}{(1 - 0{,}119)} = 1{,}13$$

Por lo que tomamos: $R_m = 1{,}08$.

Puesto que no hay componentes más ligeros que el clave ligero, la zona de conjunción inferior se espera que esté cerca del piso de alimentación.

La pequeña variación de R_m de 1,12 a 1,08 produce un cambio en r_n pero muy poco en r_m.

Se ve pues que la primera estimación de $R_m = 1{,}12$ fundamentada en la ecuación de Underwood y Fenske para la determinación de la zona de conjunción superior es casi correcta, pero da una composición en la zona de conjunción equivocada.

16 Extracción líquido-líquido

16.1. Cascadas de etapas de equilibrio utilizadas en la operación de extracción líquido-líquido

16.2. Ecuaciones básicas
- 16.2.1. Etapa de equilibrio genérica, *n*
- 16.2.2. Cascada global
  - 16.2.2.1. Unidad de concentración
  - 16.2.2.2. Sector de enriquecimiento
  - 16.2.2.3. Sector de agotamiento
  - 16.2.2.4. Sectores de enriquecimiento y de agotamiento

16.3. Extracción de mezclas binarias
- 16.3.1. Extracción en una sola etapa de equilibrio
  - 16.3.1.1. Diagrama triangular rectangular
  - 16.3.1.2. Diagrama de distribución
  - 16.3.1.3. Diagrama de disolvente
  - 16.3.1.4. Diagrama de distribución sobre base libre de disolvente
- 16.3.2. Extracción en varias etapas de equilibrio en serie con porciones distintas del mismo disolvente
  - 16.3.2.1. Diagrama triangular rectangular
  - 16.3.2.2. Diagrama de distribución
  - 16.3.2.3. Diagrama de disolvente
  - 16.3.2.4. Diagrama de distribución sobre base libre de disolvente
  - 16.3.2.5. Componente *B* y disolvente *S*, totalmente inmiscibles
- 16.3.3. Ejemplos
- 16.3.4. Extracción con enriquecimiento en contracorriente
  - 16.3.4.1. Diagrama triangular rectangular. Método de Hunter y Nash
  - 16.3.4.2. Razón de reflujo mínima: $S_0/A)_{min}$: Número de etapas de equilibrio, infinito
  - 16.3.4.3. Diagrama de distribución *y-x*: Método de Varteresian-Fenske
  - 16.3.4.4. Diagrama de disolvente. Método de Maloney-Schubert
  - 16.3.4.5. Diagrama de distribución *y'-x'*: Método de Varteressian-Fenske
  - 16.3.4.6. Componente *B* y disolvente *S* totalmente inmiscibles
- 16.3.5. Extracción con reflujo
  - 16.3.5.1. Diagrama triangular rectangular. Método de Hunter y Nash
  - 16.3.5.2. Diagrama de distribución *y-x*. Método de Varteressian-Fenske
  - 16.3.5.3. Diagrama de disolvente. Método de Maloney-Schubert
  - 16.3.5.4. Razón de reflujo mínima, total y óptima
- 16.3.6. Ejemplos

16.1. Cascadas de etapas de equilibrio utilizadas en la operación de extracción líquido-líquido

En la Figura 16.1 se representa en forma esquematizada:

a) Una cascada de extracción sin reflujo.

b) Una cascada de extracción con reflujo.

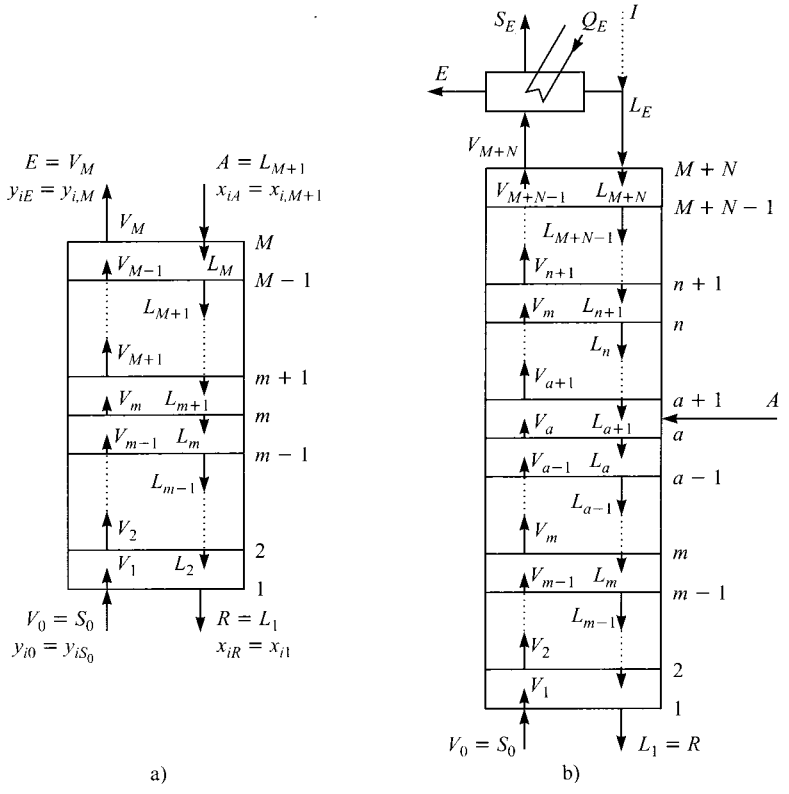


Figura 16.1. Representación esquematizada de: a) Una cascada de etapas de equilibrio para la extracción sin reflujo; b) Una cascada de etapas de equilibrio para la extracción con reflujo, con unidad de concentración y sectores de enriquecimiento y de agotamiento separados por la corriente de alimentación.

En el caso a), una corriente de alimento $A = L_{M+1}$, de composición $x_{i,m+1}$ penetra en la cascada por la etapa M, circulando hacia la $M - 1$, $M - 2$, etc. hasta salir por la etapa 1 como corriente de refinado $R = L_1$, de composición $x_{i,R} = x_{i1}$.

La corriente A que dentro de la cascada se transforma en la corriente L_M, L_{M-1} ... $L_1 = R$, se denomina corriente de refinado.

Por otra parte, una corriente de disolvente $V_0 = S_0$, de composición $y_{i0} = y_{i,S_0}$ se introduce en la etapa 1, circulando en contracorriente con la corriente de refinado hacia la etapa 2, 3, etc., hasta salir por la etapa M, como corriente extracto $E = V_M$ de composición $y_{i,E} = y_{i,M}$.

La corriente S_0 que dentro de la cascada se transforma en la corriente V_1, V_2 ... $V_M = E$, se denomina corriente extracto.

En el caso b), la cascada de extracción con reflujo resulta de mayor complejidad ya que posee una unidad de concentración donde la corriente entrante a la misma, V_{M+N} se separa en la

corriente S_E de disolvente, la E de extracto concentrado y la L_E de reflujo de extracto para introducirse en la cascada por la etapa $M+N$. A veces se puede añadir a la corriente de extracto otra, la corriente I externa, que de alguna manera contribuiría a mejorar la separación.

La corriente L_E de reflujo penetra en la cascada, circulando desde la etapa $M + N$ hacia la $M + N - 1$, $M + N - 2$, etc., hasta llegar a la etapa de alimentación, a, donde se introduce la corriente de alimento A, que se une a la corriente L_{a+1}, circulando hacia la etapa $a - 1$, $a - 2$, etc. hasta salir por la etapa 1, como corriente $L_1 = R$, de refinado.

Por otra parte, una corriente de disolvente $V_0 = S_0$, se introduce en la etapa 1, circulando en contracorriente con la corriente de refinado hacia la etapa 2, 3, etc., hasta salir por la etapa $M + N$, como corriente V_{M+N} para introducirse en la unidad de concentración.

La corriente $V_0 = S_0$ que dentro de la cascada pasa a denominarse V_1, V_2, ... etc. se denomina corriente extracto; mientras que la L_1, L_2, ... etc. se denomina corriente de refinado.

La nomenclatura a seguir será la siguiente:

T = Corriente suma.

z_i = Fracción molar gravimétrica o volumétrica de componente i en T.

y_i = Fracción molar, gravimétrica o volumétrica de componente i en V (corriente extracto).

x_i = Fracción molar, gravimétrica o volumétrica de componente i en L (corriente refinado).

Δ_E = Caudal neto de materia total en sector de enriquecimiento.

Δ_R = Caudal neto de materia total en sector de agotamiento.

H = Razón molar, gravimétrica o volumétrica de disolvente a la suma del resto de componentes en corriente extracto.

h = Razón molar, gravimétrica o volumétrica de disolvente a la suma del resto de componentes en corriente refinado.

M_E = Razón molar, gravimétrica o volumétrica de disolvente a la suma del resto de componentes referida al caudal neto de materia total, Δ_E.

M_R = Razón molar, gravimétrica o volumétrica de disolvente a la suma del resto de componentes referida al caudal neto de materia total, Δ_R.

(') = «prima»: Sobre un caudal o una composición, el nuevo símbolo se referirá al caudal o composición excluido de la corriente el componente disolvente.

$Y = \dfrac{y}{1-y}$ = Razón molar, gravimétrica o volumétrica de componente transferible en extracto.

$Y = \dfrac{x}{1-x}$ = Razón molar, gravimétrica o volumétrica de componente transferible en refinado.

16.2. Ecuaciones básicas

16.2.1. Etapa de equilibrio genérica, *n*

En la Figura 16.2 se representa de forma esquematizada una etapa de equilibrio n:

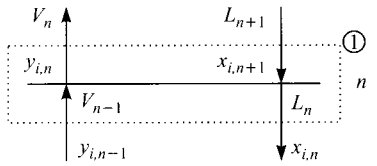


Figura 16.2. Representación esquematizada de un etapa de equilibrio en la operación de separación por extracción líquido-líquido.

La corriente L_{n+1} de refinado de composición $x_{i,n+1}$ entra en la etapa poniéndose en contacto íntimo con la corriente V_{n-1} de extracto de composición $y_{i,n-1}$. De la etapa n saldrán las corrientes L_n de composición x_{in} y la V_n de composición y_{in}, ambas en equilibrio.

Relación de equilibrio:

$$y_{in} = k_{in}x_{in} \qquad [16.1]$$

donde

k_{in} = Es la constante de equilibrio para el componente i en la etapa n.

Ecuaciones derivadas:

$$\left.\begin{matrix} V_n y_{in} = v_{in} \\ L_n x_{in} = l_{in} \end{matrix}\right\} v_{in} = V_n k_{in} x_{in} = \frac{k_{in} V_n}{L_n} l_{in} \quad \therefore \quad v_{in} = S_{in} l_{in} \qquad [16.2]$$

$$\therefore \quad l_{in} = A_{in} v_{in} \qquad [16.2a]$$

donde:

v_{in} = Caudal de componente i en la corriente extracto que sale de la etapa de equilibrio n.

l_{in} = Caudal de componente i en la corriente refinado que sale de la etapa de equilibrio n.

S_{in} = Parámetro conocido como *factor de desabsorción* para el componente i, y la etapa de equilibrio n. (Por analogía con la operación de absorción.)

A_{in} = Parámetro conocido como *factor de absorción* para el componente i, y la etapa de equilibrio n. (Por analogía con la operación de absorción.)

Balance de materia:

— Total:

$$V_{n-1} + L_{n+1} = V_n + L_n = T_n \qquad [16.3]$$

$$V'_{n-1} + L'_{n+1} = V'_n + L'_n = T'_n \qquad [16.4]$$

— Componente i:

$$V_{n-1}y_{i,n-1} + L_{n+1}x_{i,n+1} = V_n y_{i,n} + L_n x_{in} = T_n z_{in} \qquad [16.5]$$

$$v_{i,n-1} + l_{i,n+1} = v_{in} + l_{in} = t_{in} \qquad [16.5a]$$

$$V'_{n-1}y'_{i,n-1} + L'_{n+1}x'_{i,n+1} = V'_n y'_{in} + L'_n x'_{in} = T'_n z'_{in} \qquad [16.6]$$

— Disolvente S:

$$V'_{n-1}H_{n-1} + L'_{n+1}h_{n+1} = V'_n H_n + L'_n h_n = T'_n \mathcal{H}_{T,n} \qquad [16.7]$$

— Ecuaciones derivadas:
De [16.3] y [16.5]:

$$V_{n-1}y_{i,n-1} + L_{n+1}x_{i,n+1} = V_n y_{i,n} + L_n x_{in} = (V_{n-1} + L_{n+1})z_{in} = (V_n + L_n)z_{in} \quad \therefore$$

$$z_{in} = \frac{V_{n-1}y_{i,n-1} + L_{n+1}x_{i,n+1}}{V_{n-1} + L_{n+1}} = \frac{V_n y_{in} + L_n x_{in}}{V_n + L_n} \qquad [16.8]$$

$$V_{n-1} = L_{n+1}\frac{x_{i,n+1} - z_{in}}{z_{in} - y_{i,n-1}} \qquad [16.8a]$$

$$-\frac{L_n}{V_n} = \frac{z_{in} - y_{in}}{z_{in} - x_{in}} \qquad [16.9]$$

$$V_n = (V_n + L_n)\frac{z_{in} - x_{in}}{y_{in} - x_{in}} = (V_{n-1} + L_{n+1})\frac{z_{in} - x_{in}}{y_{in} - x_{in}} \qquad [16.9a]$$

De [16.4], [16.6] y [16.7]:

$$\mathcal{H}_{T,n} = \frac{V'_{n-1}H_{n-1} + L'_{n+1}h_{n+1}}{V'_{n-1} + L'_{n+1}} = \frac{V'_n H_n + L'_n h_n}{V'_n + L'_n} \qquad [16.10]$$

$$-\frac{L'_n}{V'_n} = \frac{z'_{in} - y'_{in}}{z'_{in} - x'_{in}} \qquad [16.11]$$

$$V'_n = (V'_n + L'_n)\frac{z'_{in} - x'_{in}}{y'_{in} - x'_{in}} \qquad [16.11a]$$

16.2.2. Cascada global

En la Figura 16.3 se representa de forma esquemática:

a) Una cascada de extracción con reflujo.
b) Ídem con líneas de puntos envolventes, donde llevar a cabo los distintos balances de materia, ya sean totales o de componentes.

Balance de materia en superficie de control (2):

— Total:

$$A + S_0 = (E + S_E) + R = T \qquad [16.12]$$

$$A = (E + S_E) + (R - S_0) = \Delta_E + \Delta_R \qquad [16.12a]$$

$$A' + S'_0 = (E' + S'_E) + R' = T' \qquad [16.13]$$

$$A' = (E' + S'_E) + (R' - S'_0) = \Delta'_E + \Delta'_R \qquad [16.13a]$$

y excluyendo la unidad de concentración:

$$A + S_0 + L_E = V_{M+N} + R \qquad [16.14]$$

$$A + L_E = V_{M+N} + (R - S_0) = V_{M+N} + \Delta_R \qquad [16.14a]$$

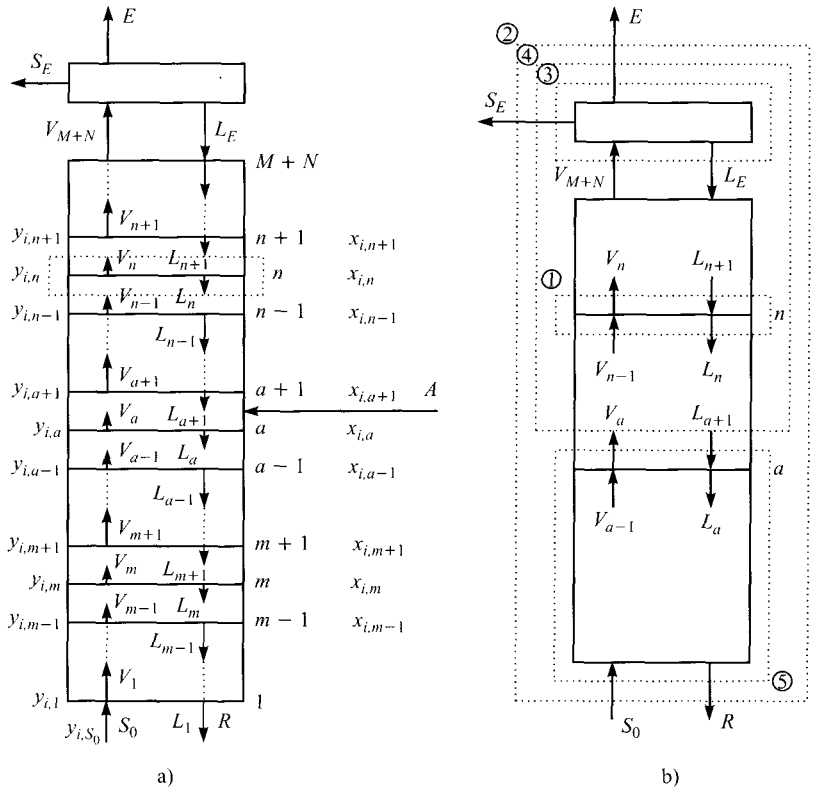


Figura 16.3. Representación esquematizada de: a) Columna de extracción líquido-líquido; b) Ídem con superficies envolventes representadas por líneas de puntos, donde llevar a cabo los distintos balances de materia, ya sean totales o de componentes.

— Componente *i*:

$$Ax_{i,A} + S_0 y_{i,S_0} = (Ey_{i,E} + S_E y_{i,S_E}) + Rx_{i,R} = Tz_i \qquad [16.15]$$

$$a_i + s_{0i} = (e_i + s_{E,i}) + r_i = t_i \qquad [16.15a]$$

$$Ax_{i,A} = (Ey_{i,E} + S_E y_{i,S_E}) + (Rx_{i,R} - S_0 y_{i,S_0}) = \Delta_E y_{i,\Delta_E} + \Delta_R x_{i,\Delta_R} \qquad [16.15b]$$

$$A'x'_{i,A} + S'_0 y'_{i,S_0} = (E'y'_{i,E} + S'_E y'_{i,S_E}) + R'x'_{i,R} = T'z'_i \qquad [16.16]$$

$$A'x'_{i,A} = (E'y'_{i,E} + S'_E y'_{i,S_E}) + (R'x'_{i,R} - S'_0 y'_{i,S_0}) = \Delta'_E y'_{i,\Delta_E} + \Delta'_R x'_{i,\Delta_R} \qquad [16.16a]$$

donde:

a_i = Caudal de componente *i* en la corriente de alimentación.

s_{0i} = Caudal de componente *i* en la corriente de disolvente entrante en la cascada.

l_i = Caudal de componente *i* en la corriente de extracto saliente de la unidad de concentración.

s_{Ei} = Caudal de componente *i* en la corriente de disolvente saliente de la unidad de concentración.

r_i = Caudal de componente *i* en la corriente de refinado.

t_i = Caudal de componente *i* en la corriente suma *T*.

y excluyendo la unidad de concentración:

$$Ax_{i,A} + S_0 y_{i,S_0} + L_E x_{i,L_E} = V_{M+N} y_{i,M+N} + R x_{i,R} \qquad [16.17]$$

$$a_i + s_{0i} + l_{E,i} = v_{i,M+N} + r_i \qquad [16.17a]$$

donde:

l_{Ei} = Caudal de componente i en la corriente de reflujo de exctracto a la cascada.

$v_{i,M+N}$ = Caudal de componente i en la corriente de extracto que sale de la etapa de equilibrio $M + N$.

— Disolvente S:

$$A'h_A + S'_0 H_{S_0} = (E'H_E + S'_E H_{S_E}) + R'h_R = T'\mathcal{H}_T \qquad [16.18]$$

$$A'h_A = (E'H_E + S'_E H_{S_E}) + (R'h_R - S'_0 H_{S_0}) = \Delta'_E M_E + \Delta'_R M_R \qquad [16.18a]$$

— Ecuaciones derivadas:
De [16.13a] y [16.16a]:

$$\frac{\Delta'_R}{\Delta'_E} = \frac{y_{i,\Delta_E} - x'_{i,A}}{x'_{i,A} - x'_{i,\Delta_R}} \qquad [16.19]$$

De [16.13a] y [16.18a]:

$$\frac{\Delta'_R}{\Delta'_E} = \frac{M_E - h_A}{h_A - M_R} \qquad [16.20]$$

De [16.15a]:

$$e_i + s_{E_i} = \frac{a_i}{\left(\dfrac{1 + (r_i - s_{0i})}{(e_i + s_{E,i})}\right)} \qquad [16.21]$$

16.2.2.1. Unidad de concentración, ③

En la Figura 16.4 se representa de forma esquematizada una unidad de concentración.

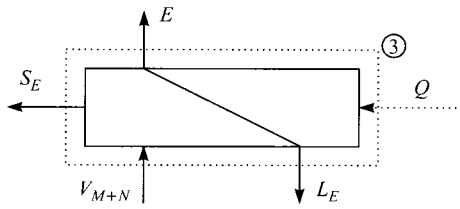


Figura 16.4. Representación esquematizada de una unidad de concentración en la operación de separación por extracción líquido-líquido.

La corriente V_{M+N} procedente de la cascada penetra en unidad de concentración en la que al suministrarle el caudal de calor Q se consigue la separación de la corriente de disolvente S_E, y la de extracto concentrado E y la de reflujo L_E que se introduce de nuevo en la cascada de etapas de equilibrio.

Relaciones:

$$s_{E_i} = \left(\frac{s_{E_i}}{v_{i,M+N}}\right) v_{i,M+N} \quad \therefore \quad S_E = V_{M+N} \sum_i^c \left[\left(\frac{s_{E_i}}{v_{i,M+N}}\right) y_{i,M+N}\right] \qquad [16.22]$$

$$\therefore \quad E + L_E = V_{M+N} \sum_i^c \left[\left(\frac{e_i + l_{E_i}}{v_{i,M+N}}\right) y_{i,M+N}\right] \qquad [16.22a]$$

$$S'_E = V'_{M+N} \sum_i^c \left[\left(\frac{s'_{E_i}}{v'_{i,M+N}}\right) y'_{i,M+N}\right] = (1 - k)V'_{M+N} \qquad [16.23]$$

Donde:

$$k = \sum_i^c \left[\left(\frac{e'_i + l'_{E_i}}{v'_{i,M+N}}\right) y'_{i,M+N}\right] \quad \left\{\begin{array}{l}\text{Fracción de componentes distintos}\\ \text{del disolvente no eliminados con}\\ \text{éste en la unidad de concentración}\end{array}\right\}$$

$$E' + L'_E = V'_{M+N} \sum_i^c \left[\left(\frac{e'_i + l'_{E_i}}{v'_{i,M+N}}\right) y'_{i,M+N}\right] = kV'_{M+N} \qquad [16.23a]$$

Balance de materia en ③:

— Total:

$$V_{M+N} = E + S_E + L_E \qquad [16.24]$$

$$V'_{M+N} = E' + S'_E + L'_E \qquad [16.25]$$

— Componente i:

$$V_{M+N} y_{i,M+N} = E y_{i,E} + S_E y_{i,S_E} + L_E x_{i,L_E} \qquad [16.26]$$

$$v_{i,M+N} = e_i + s_{E,i} + l_{E,i} \qquad [16.26a]$$

$$V'_{M+N} y'_{i,M+N} = E' y'_{i,E} + S'_E y'_{i,S_E} + L'_E x'_{i,L_E} \qquad [16.27]$$

— Disolvente S:

$$V'_{M+N} H_{M+N} = E' H_E + S'_E H_{S_E} + L'_E H_E \qquad [16.28]$$

— Ecuaciones derivadas:
De [16.22] y [16.24]:

$$E = \frac{V_{M+N}}{1 + \dfrac{L_E}{E}} \left[1 - \sum_i^c \left[\left(\frac{s_{E_i}}{v_{i,M+N}}\right) y_{i,M+N}\right]\right] \qquad [16.29]$$

$$L_E = \frac{\dfrac{L_E}{E}}{1 + \dfrac{L_E}{E}} V_{M+N} \left[1 - \sum_i^c \left[\left(\frac{s_{E_i}}{v_{i,M+N}}\right) y_{i,M+N}\right]\right] \qquad [16.29a]$$

De [16.22] y [16.26a]:

$$E = \frac{V_{i,M+N}\left(1 - \dfrac{s_{E_i}}{v_{i,M+N}}\right)}{1 + \dfrac{L_E}{E}} \qquad [16.30]$$

$$l_{E_i} = \frac{\dfrac{L_E}{E}}{1 + \dfrac{L_E}{E}} v_{i,M+N}\left(1 - \frac{s_{E_i}}{v_{i,M+N}}\right) \qquad [16.30a]$$

De [16.23a] y [16.28]:

$$S'_E = V'_{M+N}\frac{H_{M+N} - kH_E}{H_{S_E}} \qquad [16.31]$$

16.2.2.2. Sector de enriquecimiento, ④

En la Figura 16.5 se representa de forma esquematizada la parte superior de una cascada de extracción líquido-líquido con reflujo incluyendo unidad de concentración y sector de enriquecimiento.

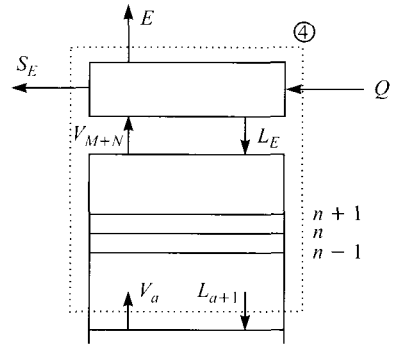


Figura 16.5. Representación esquematizada del tramo superior de una cascada de extracción líquido-líquido con reflujo que incluye la unidad de concentración y el sector de enriquecimiento.

La corriente V_a saliente de la etapa de alimentación se dirige por el sector de enriquecimiento saliendo del mismo por la etapa $M + N$ para introducirse en la unidad de concentración, en donde se separa al recibir el caudal de calor necesario Q, en la corriente de disolvente, la de extracto concentrado E y la de reflujo L_E que se introduce en la cascada fluyendo por el sector de enriquecimiento hasta incorporarse a la etapa de alimentación como corriente L_{a+1}.

Balance de materia:

— Total:

$$V_a = (E + S_E) + L_{a+1} = T_E \qquad [16.32]$$

$$V_a = \Delta_E + L_{a+1} = T_E \qquad [16.32a]$$

$$V_a - L_{a+1} = \cdots = V_n L_{n+1} = \cdots = V_{M+N} - L_E = E + S_E = \Delta_E \qquad [16.33]$$

$$V'_a = (E' + S'_E) + L'_{a+1} = T'_E \quad [16.34]$$

$$V'_a = \Delta'_E + L'_{a+1} = T'_E \quad [16.34a]$$

$$V'_a - L'_{a+1} = \cdots = V'_n - L'_{n+1} = \cdots = V'_{M+N} - L'_E = E' + S'_E = \Delta'_E \quad [16.35]$$

— Componente *i*:

$$V_a y_{ia} = (E y_{i,E} + S_E y_{i,S_E}) + L_{a+1} x_{i,a+1} = T_E z_{i,E} \quad [16.36]$$

$$v_{ia} = (e_i + s_{E,i}) + l_{i,a+1} = t_{E,i} \quad [16.36a]$$

$$V_a y_{ia} = \Delta_E y_{i,\Delta_E} + L_{a+1} x_{i,a+1} = T_E z_{i,E} \quad [16.36b]$$

$$V_a y_{ia} - L_{a+1} x_{i,a+1} = \cdots = V_n y_{in} - L_{n+1} x_{i,n+1} = \cdots =$$

$$= \cdots = V_{M+N} y_{i,M+N} - L_E x_{i,L_E} = E y_{i,E} + S_E y_{i,S_E} = \Delta_E y_{i,\Delta_E} \quad [16.37]$$

$$v_{ia} - l_{i,a+1} = \cdots = v_{in} - l_{i,n+1} = \cdots = v_{i,M+N} - l_{E_i} = e_i + s_{E_i} \quad [16.37a]$$

$$V'_a y'_{ia} = (E' y'_{i,E} + S'_E y'_{i,E}) + L'_{a+1} x'_{i,a+1} = T'_E z'_{i,E} \quad [16.38]$$

$$V'_a y'_{ia} = \Delta'_E y'_{i,\Delta_E} + L'_{a+1} x'_{i,a+1} = T'_E z'_{i,E} \quad [16.38a]$$

$$V'_a y'_{ia} - L'_{a+1} x'_{i,a+1} = \cdots = V'_n y'_{in} - L'_{n+1} x'_{i,n+1} = \cdots =$$

$$= \cdots = V'_{M+N} y'_{i,M+N} - L'_E x'_{i,L_E} = E' y'_{i,E} + S'_E y'_{i,S_E} = \Delta'_E y'_{i,\Delta_E} \quad [16.39]$$

— Disolvente *S*:

$$V'_a H_a = (E' H_E + S'_E H_{S_E}) + L'_{a+1} h_{a+1} = T'_E \mathcal{H}_{T_E} \quad [16.40]$$

$$V'_a H_a = \Delta'_E M_D + L'_{a+1} h_{a+1} = T'_E \mathcal{H}_{T_E} \quad [16.40a]$$

$$V'_a H_a - L'_{a+1} h_{a+1} = \cdots = V'_n H_n - L'_{n+1} h_{n+1} = \cdots =$$

$$= \cdots = V'_{M+N} H_{M+N} - L'_E h_E = E' H_E + S'_E H_{S_E} = \Delta'_E M_E \quad [16.41]$$

— Ecuaciones derivadas:

De [16.32] y [16.36]:

$$z_{i,E} = \frac{(E y_{i,E} + S_E y_{i,S_E}) + L_{a+1} x_{i,a+1}}{(E + S_E) + L_{a+1}} \quad [16.42]$$

De [16.35] y [16.39]:

$$y'_{i,\Delta_E} = \frac{E' y'_{i,E} + S'_E y'_{i,S_E}}{E' + S'_E} = \frac{V'_{M+N} y'_{i,M+N} - L'_E x'_{i,E}}{V'_{M+N} - L'_E} \quad [16.43]$$

$$\frac{L'_{n+1}}{\Delta'_E} = \frac{y'_{i,\Delta_E} - y'_{in}}{y'_{in} - x'_{i,m+1}} \quad [16.44]$$

De [16.35] y [16.41]:

$$M_E = \frac{E' H_E + S'_E H_{S_E}}{E' + S'_E} = \frac{V'_{M+N} H_{M+N} - L'_E h_E}{V'_{M+N} - L'_E} \quad [16.45]$$

$$\frac{L'_{n+1}}{\Delta'_E} = \frac{M_E - H_n}{H_n - h_{n+1}} \quad [16.46]$$

De [16.37a]:

$$\frac{v_{in}}{e_i + s_{E_i}} = \frac{l_{i,n+1}}{e_i + s_{E_i}} + 1 \qquad [16.47]$$

De [16.47] y [16.2a]:

$$\frac{v_{in}}{e_i + s_{E_i}} = A_{i,m+1} \frac{v_{i,n+1}}{e_i + s_{E_i}} + 1 \qquad [16.48]$$

Aplicando reiteradamente [16.48] a las sucesivas etapas del sector de enriquecimiento desde $a + 1 = M + 1$, se llega a:

$$\frac{v_{ia}}{e_i + s_{E_i}} = (1 + A_{i,M+1} + A_{i,M+1}A_{i,M+2} + \cdots + A_{i,M+1}A_{i,M+2} \cdots A_{i,M+N}) +$$

$$+ (A_{i,M+1}A_{i,M+2} \cdots A_{i,M+N-1}) \frac{e_i}{e_i + s_{E_i}} =$$

$$= \phi_{M+1,M+N}(A_i) + A_{i_E}\pi_{M+1,M+N}(A_i) \frac{e_i}{e_i + s_{E_i}} \qquad [16.49]$$

16.2.2.3. Sector de agotamiento, ⑤

En la Figura 16.6 se representa de forma esquematizada la parte inferior de una cascada de extracción líquido-líquido incluyendo el sector de agotamiento de la misma:

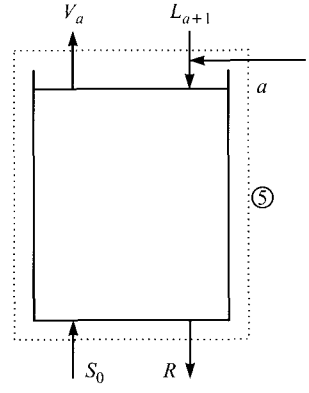


Figura 16.6. Representación gráfica esquematizada del sector de agotamiento de una cascada de extracción líquido-líquido.

La corriente de disolvente S_0 se introduce en la primera etapa de equilibrio fluyendo por el sector de agotamiento de la cascada y saliendo de la etapa de alimentación como corriente de extracto V_a. La corriente L_{a+1} se une con el alimento fluyendo por el sector de agotamiento hasta sobrepasar la primera etapa de equilibrio como corriente de refinado R.

Balance de materia:

— Total:

$$(A + L_{a+1}) + S_0 = V_a + R = T_R \qquad [16.50]$$

$$(A + L_{a+1}) = V_a + (R - S_0) = V_a + \Delta_R = T_R \qquad [16.50a]$$

$$(A + L_{a+1}) - V_a = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = R - S_0 = \Delta_R \qquad [16.51]$$

$$(A' + L'_{a+1}) + S'_0 = V'_a + R' = T'_R \qquad [16.52]$$

$$(A' + L'_{a+1}) = V'_a + (R' - S'_0) = V'_a + \Delta'_R = T'_R \qquad [16.52a]$$

$$(A' + L'_{a+1}) - V'_a = \cdots = L'_{m+1} - V'_m = \cdots = R' - S'_0 = \Delta'_R \qquad [16.53]$$

— Componente i:

$$(a_{ia} + l_{i,a+1}) + s_{0,i} = v_{ia} + r_i = t_{i,R} \qquad [16.54a]$$

$$(Ax_{i,A} + L_{a+1}x_{i,a+1}) = V_a y_{ia} + \Delta_R x_{i,\Delta_R} = T_R z_{i,R} \qquad [16.54b]$$

$$(Ax_{i,A} + L_{a+1}x_{i,a+1}) - V_a y_{ia} = \cdots = L_{m+1}x_{i,m+1} - V_m y_{im} = \cdots =$$
$$= Rx_{i,R} - S_0 y_{i,S_0} = \Delta_R x_{i,\Delta_R} \qquad [16.55]$$

$$(a_i + l_{i,a+1}) - v_{ia} = \cdots = l_{i,m+1} - v_{im} = \cdots = r_i - s_{0,i} \qquad [16.55a]$$

$$(A'x'_{i,A} + L'_{a+1}x'_{i,a+1}) + S'_0 y'_{i,S_0} = V'_a y'_{ia} + R'x'_{i,R} = T'_R z_{i,R} \qquad [16.56]$$

$$(A'x'_{i,A} + L'_{a+1}x'_{i,a+1}) = V'_a y'_{ia} + \Delta'_R x'_{i,\Delta R} = T'_R z'_{i,R} \qquad [16.56a]$$

$$(A'x'_{i,A} + L'_{a+1}x'_{i,a+1}) - V'_a y'_{ia} = \cdots = L'_{m+1}x'_{i,m+1} - V'_m y'_{im} = \cdots =$$
$$= \cdots = R'x'_{i,R} - S'_0 y'_{i,S_0} = \Delta'_R x'_{i,\Delta_R} \qquad [16.57]$$

— Disolvente S:

$$(A'h_A + L'_{a+1}h_{a+1}) + S'_0 H_{S_0} = V'_a H_a + R'h_R = T'_R \mathcal{H}_{T_R} \qquad [16.58]$$

$$(A'h_A + L'_{a+1}h_{a+1}) - V'_a H_a + \Delta'_R M_R = T'_R \mathcal{H}_{T_R} \qquad [16.58a]$$

$$(A'h_A + L'_{a+1}h_{a+1}) - V'_a H_a = \cdots = L'_{m+1}h_{m+1} - V'_m H_m = \cdots =$$
$$= \cdots = R'h_R - S'_0 H_{S_0} = \Delta'_R M_R \qquad [16.59]$$

— Ecuaciones derivadas:
De [16.50] y [16.54]:

$$z_{i,R} = \frac{V_a y_{ia} + Rx_{i,R}}{V_a + R} = \frac{(Ax_{ia} + L_{a+1}x_{i,a+1}) + S_0 y_{i,S_0}}{(A + L_{a+1}) + S_0} \qquad [16.60]$$

De [16.53] y [16.57]:

$$x'_{i,\Delta'_R} = \frac{R'x'_{i,R} - S'_0 y'_{i,S_0}}{R' - S'_0} \qquad [16.61]$$

$$\frac{L'_{m+1}}{\Delta'_R} = \frac{x'_{i,\Delta_R} - y'_{im}}{x'_{i,m+1} - y'_{im}} \qquad [16.62]$$

De [16.53] y [16.59]:

$$M_R = \frac{R'h_R - S'_0 H_{S_0}}{R' - S'_0} \qquad [16.63]$$

$$\frac{L'_{m+1}}{\Delta'_R} = \frac{M_R - H_m}{h_{m+1} - H_m} \qquad [16.64]$$

De [16.52a]:

$$\frac{l_{i,m+1}}{r_i - s_{0,i}} = \frac{v_{im}}{r_i - s_{0,i}} + 1 \qquad [16.65]$$

De [15.65] y [15.2]:

$$\frac{l_{i,m+1}}{r_i - s_{0,i}} = S_i \frac{l_{im}}{r_i - s_{0,i}} + 1 \qquad [16.66]$$

Aplicando reiteradamente [16.66] a las sucesivas etapas del sector de agotamiento a partir de $a = M$, se llega a:

$$\frac{a_i + l_{i,a+1}}{r_i - s_{0,i}} = (1 + S_{i,M} + S_{i,M}S_{i,M-1} + S_{i,M}S_{i,M-1}S_{i,M-2} + \cdots +$$

$$+ S_{i,M} \cdots S_{i,2}) + (S_{i,M}S_{i,M-1} \cdots S_{i,1}) \frac{r_i}{r_i - s_{0,i}} = \phi_{M-2}(S_i) + \pi_{M,1}(S_i) \frac{r_i}{r_i - s_{0,i}} \qquad [16.67]$$

16.2.2.4. Sectores de enriquecimiento y de agotamiento

— Razones de caudales netos individuales:

De [16.15a], [16.37a] y [16.55a]:

$$a_i = [(a_i + l_{i,a+1}) - v_{ia}] + [v_{ia} - l_{i,a+1}] \qquad [16.68]$$

y por consiguiente, teniendo en cuenta [16.63]:

$$\frac{r_i - S_{0,i}}{e_i - S_{E,i}} = \frac{\left\{\dfrac{v_{ia} - l_{i,a+1}}{e_i - S_{E,i}}\right\}}{\left\{\dfrac{a_i - [(a_i - l_{i,a+1}) - v_{ia}]}{r_i - S_{0,i}}\right\}} \qquad [16.69]$$

16.3. Extracción de mezclas binarias

En el caso en que sea un único componente el que se transfiera de una fase líquida a la otra se habla de extracción de mezclas «binarias», al poseer cada fase dos componentes solamente. En este caso se pueden hacer representaciones gráficas diferentes:

- Diagramas triangulares equiláteros (de poco uso en la actualidad).
- Diagramas triangulares rectangulares: y, x frente a y_S, x_S.

- Diagramas de distribución: y frente a x.
- Diagramas de disolvente: H frente a y', h frente a x'.
- Diagramas de distribución (sobre base libre de disolvente): y' frente a x'.

Diagramas que iremos viendo a medida que se desarrolle este capítulo.

16.3.1. Extracción en una sola etapa de equilibrio

16.3.1.1. Diagrama triangular rectangular

En la Figura 16.7 se representa el esquema de contacto, de forma que la corriente alimento con caudal A y composición x_A o x'_A se introduce en la etapa de equilibrio juntamente con la corriente de disolvente de caudal S_0 y composición y_{S_0} o y'_{S_0}. De la etapa de equilibrio sale la corriente de refinado de caudal R y composición x, x', o h, y la corriente extracto de caudal E, y composición y, y', o H.

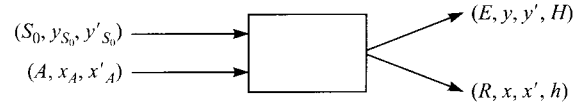


Figura 16.7. Representación esquematizada de una etapa de equilibrio en la extracción líquido-líquido. La corriente de alimento de caudal A y composición (x_A, x'_A) se pone en contacto dentro de la etapa con la correspondiente de disolvente de caudal S_0 y composición (y_{S_0}, y'_{S_0}). De la etapa salen en equilibrio la corriente de refinado de caudal R y composición (x, x', h) y la correspondiente de extracto de caudal E y composición (y, y', H).

En la Figura 16.8 se hace la representación gráfica en diagrama triangular rectangular de la operación de extracción líquido-líquido en una sola etapa de equilibrio.

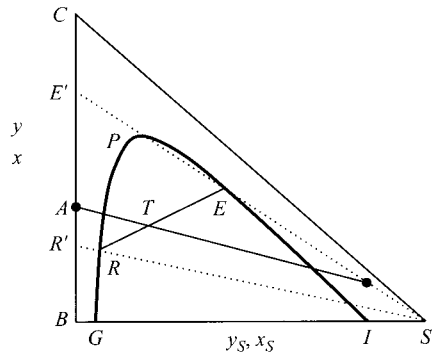


Figura 16.8. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular: y, x frente a y_s, x_s, de la extracción líquido-líquido en una etapa de equilibrio. Los puntos representados tienen los siguientes significados: B: Portador o inerte, puro; C: Componente transferible, puro; S: Disolvente puro; A: Alimentación; S_0: Disolvente utilizado; T: Mezcla de A y S_0; E: Extracto; R: Refinado; E': Extracto sobre base libre de disolvente; R': Refinado sobre base libre de disolvente. La línea GPI representa la línea binodal constituida por la línea GP o línea de refinado y la PI, o línea de extracto.

El vértice B, representa el componente portador (o inerte) del componente C que va a ser extraído por el disolvente puro S. El vértice C representa el componente puro C a extraer y el vértice S representa al disolvente puro.

El punto A es el representativo de la corriente alimento y normalmente se encontrará en el lado BC. La corriente de disolvente a utilizar en la extracción se representa por el punto S_0, que siempre estará muy cercano al vértice S.

El punto T es el representativo de la mezcla de las corrientes de alimento A y disolvente S_0, y siempre deberá quedar dentro de la línea GPI donde tiene lugar la separación en las dos fases, extracto representado por el punto E por estar en la línea PI, o línea de extracto y refinado, representada por el punto R, por estar en la línea PG, o línea de refinado. La proyección de E desde S, sobre el lado BC del triángulo rectángulo nos proporciona el punto E', que evidentemente da la composición del extracto sobre base libre de disolvente. Análogamente sucede con R, proporcionando R', que también nos dará la composición del refinado sobre base libre de disolvente.

Balance de materia:

— Global:

$$S_0 + A = T = E + R \qquad [16.70]$$

— De componente:

$$S_0 y_{S_0} + A x_A = T z_T = E y + R x \quad \therefore \quad z_T = \frac{A x_A + S_0 y_{S_0}}{A + S_0} \qquad [16.71]$$

o

$$S_0 = A \frac{x_A - z_T}{z_T - y_{S_0}} \quad \therefore \quad \frac{S_0}{A} = \frac{x_A - z_T}{z_T - y_{S_0}} = \frac{\overline{TA}}{\overline{TS_0}} \qquad [16.72]$$

Nota:

Podríamos haber hecho uso de las ecuaciones ya deducidas en el apartado de ecuaciones básicas de forma que se tendría:

$$[16.3] \rightarrow [16.70]; \; [16.8] \rightarrow [16.71]; \; [16.8a] \rightarrow [16.72]$$

Transformando la Ecuación [16.71], se tiene:

$$(E + R) z_T = E y + R x \quad \therefore \quad \frac{E}{R} = \frac{z_T - x}{y - z_T} = \frac{\overline{TR}}{\overline{TE}} \qquad [16.73]$$

$$[16.73] \Rightarrow \quad \frac{E}{E + R} = \frac{z_T - x}{(z_T - x) + (y - z_T)} = \frac{z_T - x}{y - x} = \frac{\overline{TR}}{\overline{RE}} \qquad [16.74]$$

Nota:

Análogamente, del apartado de ecuaciones básicas se obtendría:

$$\{[16.9a] \text{ y } [16.70]\} \rightarrow [16.74]$$

La proyección de E desde S, nos llevará a E' que implica la no consideración del disolvente en la corriente de extracto por su eliminación total. Igualmente la proyección de R desde S, también nos llevaría a R' con la total eliminación del disolvente en la corriente de refinado. Así podemos escribir:

$SE \rightarrow E'$ (total eliminación del disolvente en el extracto)
$SR \rightarrow R'$ (total eliminación del disolvente en el refinado)

16.3.1.2. Diagrama de distribución

En la Figura 16.9, se hace la representación gráfica en diagrama de distribución y frente a x. El punto (y, x) de la línea de equilibrio se encuentra conectado con el punto T representativo de la mezcla de A y S_0 por la línea recta de pendiente $-R/E$.

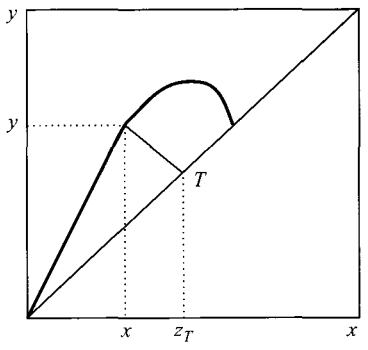


Figura 16.9. Representación gráfica en diagrama de distribución y frente a x de la operación de extracción líquido-líquido en una etapa de equilibrio.

Las ecuaciones a utilizar serían:

$$z_T = \frac{Ax_A + S_0 y_{S_0}}{A + S_0} \qquad [16.71]$$

[16.73] $\Rightarrow$

$$-\frac{R}{E} = \frac{z_T - y}{z_T - x} \qquad [16.75]$$

La Ecuación [16.71] nos da el valor de la coordenada de mezcla, z_T; y la Ecuación [16.75], la pendiente de la línea de unión entre la condición de equilibrio (y, x) y la de mezcla, T.

Nota:

También podría obtenerse la relación $-R/E$ a partir de la Ecuación [16.9]:

$$[16.9] \rightarrow [16.75]$$

16.3.1.3. Diagrama de disolvente

En la Figura 16.10, se da la representación gráfica en diagrama de disolvente (H, h) frente a (y', x'). En ella se tiene:

Línea *JPG*: Línea binodal.
Punto A: Representación de la alimentación.
Punto S_0: Representación del disolvente.
Punto T: Representación de la mezcla de A y S_0.
Punto E: Representación del extracto.
Punto R: Representación del refinado.
Punto R': Representación del refinado sobre base libre de disolvente.
Punto E': Representación del extracto sobre base libre de disolvente.

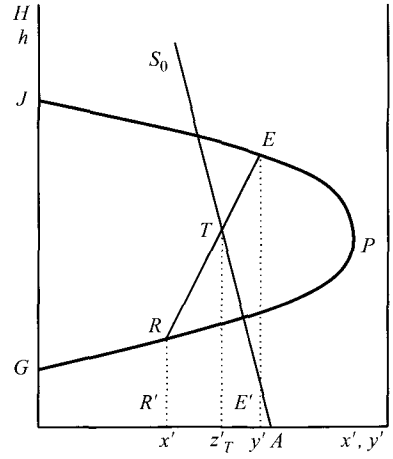


Figura 16.10. Representación gráfica en diagrama de disolvente (*H, h*) frente a (*y', x'*) de la operación de extracción líquido-líquido en una etapa de equilibrio. Los puntos y líneas representan: *A*: Alimentación; S_0: Disolvente; *T*: Mezcla de *A* y S_0; *E*: Extracto; *R*: Refinado; *E'*: Extracto sobre base libre de disolvente; *RE*: Línea de reparto; *JP*: Línea de extracto; *PG*: Línea de refinado; *JPG*: Línea binodal.

Balance de materia sobre base libre de disolvente:

— Global:

$$S'_0 + A' = E' + R' = T' \qquad [16.76]$$

— De componente:

$$S'_0 y'_{S_0} + A' x'_A = T' z'_T = E' y' + R' x' \quad \therefore \quad z'_T = \frac{A' x'_A + S'_0 y'_{S_0}}{A' + S'_0} \qquad [16.77]$$

— De disolvente:

$$S'_0 H_{S_0} + A' h_A = T' \mathcal{H}_T = E' H + R' h \quad \therefore \quad \mathcal{H}_T = \frac{S'_0 H_{S_0} + A' h_A}{A' + S'_0} = \frac{S'_0 H_{S_0}}{A' + S'_0} \qquad [16.78]$$

Supuesto que la mezcla alimento no contiene disolvente.

Nota:

Análogamente:

$$[16.4] \text{ y } [16.6] \rightarrow [16.77]; \; [16.10] \rightarrow [16.78]$$

Vertical por $E \rightarrow E'$: Eliminación del disolvente del extracto.
Vertical por $R \rightarrow R'$: Eliminación del disolvente del refinado.

La Ecuación [16.74] sobre base libre de disolvente, tomaría la forma:

$$\frac{E'}{E' + R'} = \frac{z'_T - x'}{y' - x'} \quad \therefore \quad \frac{E'}{S'_0 + A'} = \frac{z'_T - x'}{y' - x'} \quad \therefore \quad E' = (S'_0 + A') \frac{z'_T - x'}{y' - x'} \qquad [16.79]$$

Si el disolvente es puro: $S'_0 = 0$

[16.79] →
$$E' = A' \frac{z'_T - x'}{y' - x'} \qquad [16.80]$$

16.3.1.4. Diagrama de distribución sobre base libre de disolvente

En la Figura 16.11 se hace la representación gráfica en diagrama de distribución sobre base libre de disolvente y' frente a x'. El punto (y', x') de la línea de equilibrio se encuentra conectado con el punto T' representativo de la mezcla A' y S'_0, por la línea de pendiente $-R'/E'$.

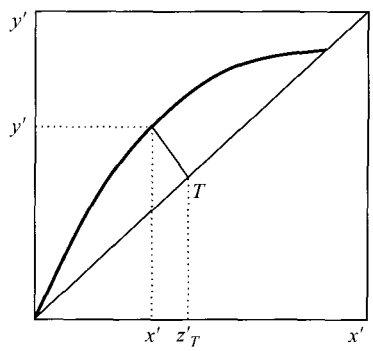


Figura 16.11. Representación gráfica en diagrama de distribución sobre base libre de disolvente, y' frente a x', de la operación de extracción líquido-líquido en una etapa de equilibrio.

La Ecuación [16.77] nos proporciona el valor de la coordenada de mezcla z'_T y a partir de la [16.75] se obtendría la pendiente de la línea de unión entre la condición de equilibrio (y', x'), y la de mezcla T', $-R'/E'$:

$$z'_T = \frac{A'x'_A + S'_0 y'_{S_0}}{A' + S'_0} \qquad [16.77]$$

[16.75] ⇒
$$-\frac{R'}{E'} = \frac{z'_T - y'}{z'_T - x'} \qquad [16.81]$$

16.3.2. Extracción en varias etapas de equilibrio en serie con porciones distintas del mismo disolvente

En la Figura 16.12 se representa el esquema de contacto, de forma que la corriente alimento con caudal A y composición x_A o x'_A, se introduce en la primera etapa de equilibrio, juntamente con la corriente de disolvente de caudal S_{0_1}, y composición y_{S_0}, o y'_{S_0}. De esta etapa de equilibrio sale la corriente de extracto E_1 de composición y_1, y'_1 o H_1 y la corriente refinado de caudal R_1 y composición x_1, x'_1 o h_1, que se introduce en la segunda etapa de equilibrio conjuntamente con la corriente de disolvente de caudal S_{02}, y composición y_{S_0}, o y'_{S_0}. De esta nueva etapa de equilibrio sale la corriente de extracto E_2 de composición y_2, y'_2 o H_2 y la corriente de refinado de caudal R_2 y composición x_2, x'_2 o h_2, que se introduce en la tercera etapa de equilibrio conjuntamente con la corriente disolvente de caudal S_{03} y su composición y_{S_0} o y'_{S_0} y así sucesivamente hasta la etapa de equilibrio N.

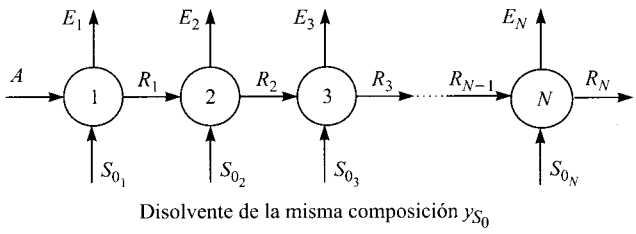


Figura 16.12. Representación esquematizada de la extracción líquido-líquido en varias etapas de equilibrio en serie con porciones distintas del mismo disolvente. *A*: Corriente de alimentación; S_{0_1}, S_{0_2} ... S_{0_N}: Corrientes de disolvente que entran respectivamente en las etapas 1, 2 ... *N*; E_1, E_2 ... E_N: Corrientes de extractos que salen respectivamente de las etapas 1, 2 ... *N*; R_1, R_2 ... R_N: Corrientes de refinados que salen respectivamente de las etapas 1, 2 ... *N*.

16.3.2.1. Diagrama triangular rectangular

Balance de materia en etapa (1):

— Total:

$$S_{0_1} + A = E_1 + R_1 = T_1 \qquad [16.82]$$

— De componente:

$$S_{0_1}y_{S_0} + Ax_A = E_1y_1 + R_1x_1 = T_1z_{T_1} \quad \therefore \quad z_{T_1} = \frac{Ax_A + S_{0_1}y_{S_0}}{A + S_{0_1}} \qquad [16.83]$$

$$S_{0_1}y_{S_0} + Ax_A = (S_{0_1} + A)z_{T_1} \quad \therefore \quad S_{0_1}(y_{S_0} - z_{T_1}) = A(z_{T_1} - x_A) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad S_{0_1} = A\,\frac{x_A - z_{T_1}}{z_{T_1} - y_{S_0}} \qquad [16.84]$$

$$E_1y_1 + (T_1 - E_1)x_1 = T_1z_{T_1} \quad \therefore \quad E_1(y_1 - x_1) = T_1(z_{T_1} - x_1) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad E_1 = T_1\,\frac{z_{T_1} - x_1}{y_1 - x_1} \qquad [16.85]$$

Nota:

Análogamente:

$$[16.8a] \rightarrow [16.84]; \; [16.9a] \rightarrow [16.85]$$

Se prosigue del mismo modo con la etapa (2):

$$S_{0_2} + R_1 = E_2 + R_2 = T_2 \qquad [16.86]$$

$$z_{T_2} = \frac{R_1x_1 + S_{0_2}y_{S_0}}{R_1 + S_{0_2}} \qquad [16.87]$$

$$E_2 = T_2\,\frac{z_{T_2} - x_2}{y_2 - x_2} \qquad [16.88]$$

$$S_{0_2} = R_1\,\frac{x_1 - z_{T_2}}{z_{T_2} - y_{S_0}} \qquad [16.89]$$

Ídem con la etapa (3):

$$S_{0_3} + R_2 = E_3 + R_3 = T_3 \qquad [16.90]$$

$$z_{T_3} = \frac{R_2 x_2 + S_{0_3} y_{S_0}}{R_2 + S_{0_3}} \qquad [16.91]$$

$$S_{0_3} = R_2 \frac{x_2 - z_{T_3}}{z_{T_3} - y_{S_0}} \qquad [16.92]$$

$$E_3 = T_3 \frac{z_{T_3} - x_3}{y_3 - x_3} \qquad [16.93]$$

y así sucesivamente.

Para el caso particular de tres etapas $N = 3$, la eliminación total del disolvente del último refinado y del extracto E que resultase de mezclar los tres E_1, E_2 y E_3, proporcionarían los productos R' y E', representados en la Figura 16.13.

En la Figura 16.13 se hace la representación gráfica en diagrama triangular rectangular de la operación de extracción en serie de tres etapas de equilibrio con porciones distintas de un mismo disolvente.

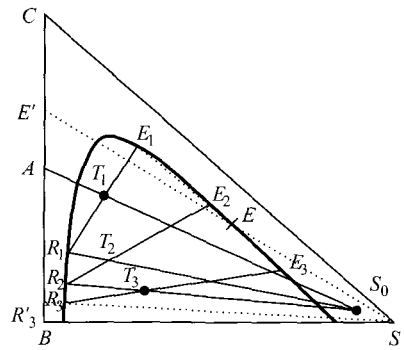


Figura 16.13. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular de la extracción en serie en tres etapas de equilibrio con porciones distintas de un mismo disolvente.

Los vértices B, C y S representan a los componentes puros: portador (o inerte), a extraer y disolvente.

Los puntos:

A = Representativo de la corriente alimento.

S_0 = Representativo de la corriente disolvente.

T_1 = Representativo de la mezcla de A y S_0, que proporcionará las corrientes extracto E_1 y refinado R_1 en equilibrio.

T_2 = Representativo de la mezcla de R_1 con S_{0_2}, que proporcionará las corrientes extracto E_2 y refinado R_2 en equilibrio.

T_3 = Representativo de la mezcla de R_2 con S_{0_3}, que proporcionará las corrientes de extracto E_3 y refinado R_3 en equilibrio.

E = Corriente suma de las corrientes de extractos E_1, E_2 y E_3.

E' = Corriente de extracto total sobre base libre de disolvente que se obtiene por proyección de E desde S, sobre el cateto BC: $\overline{SE} \rightarrow E'$.

R'_3 = Corriente de refinado final sobre base libre de disolvente que se obtiene por proyección de R_3 desde S, sobre el cateto BC: $\overline{SR_3} \rightarrow R'_3$.

16.3.2.2. Diagrama de distribución

Las ecuaciones a utilizar serían las siguientes:

— Etapa (1):

$$z_{T_1} = \frac{Ax_A + S_{0_1} y_{S_0}}{A + S_{0_1}} \qquad [16.83]$$

[16.75] → $$-\frac{R_1}{E_1} = \frac{z_1 - y_1}{z_{T_1} - x_1} \qquad [16.94]$$

— Etapa (2):
Análogamente:

$$z_{T_2} = \frac{R_1 x_1 + S_{0_2} y_{S_0}}{R_1 + S_{0_2}} \qquad [16.87]$$

$$-\frac{R_2}{E_2} = \frac{z_{T_2} - y_2}{z_{T_2} - x_2} \qquad [16.95]$$

— Etapa (3):

$$z_{T_3} = \frac{R_2 x_2 + S_{0_3} y_{S_0}}{R_2 + S_{0_3}} \qquad [16.91]$$

$$-\frac{R_3}{E_3} = \frac{z_{T_3} - y_3}{z_{T_3} - x_3} \qquad [16.96]$$

y así sucesivamente.

Para el caso particular de tres etapas $N = 3$, en la Figura 16.14 se hace la representación gráfica en diagrama de distribución y frente a x de la extracción líquido-líquido en serie de tres etapas de equilibrio con porciones distintas de un mismo disolvente.

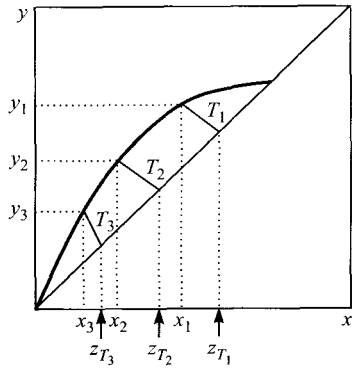


Figura 16.14. Representación gráfica en diagrama de distribución y frente a x de la extracción líquido-líquido en serie de tres etapas de equilibrio con porciones distintas de un mismo disolvente.

Los puntos:

(y_1, x_1), de la línea de equilibrio, representativo de las composiciones de E_1 y R_1, se encuentra conectado con el punto T_1, representativo de la mezcla $A + S_{0_1}$ en la etapa (1), por la línea recta de pendiente $-R_1/E_1$.

(y_2, x_2), de la línea de equilibrio, representativo de las composiciones de E_2 y R_2, se encuentra conectado con el punto T_2, representativo de la mezcla $R_1 + S_{0_2}$ en la etapa (2), por la línea recta de pendiente $-R_2/E_2$.

(y_3, x_3), de la línea de equilibrio, representativo de las composiciones de E_3 y R_3, se encuentra conectado con el punto T_3, representativo de la mezcla $R_2 + S_{0_3}$ en la etapa (3), por la línea recta de pendiente $-R_3/E_3$.

16.3.2.3. Diagrama de disolvente

Las ecuaciones a utilizar serían las siguientes:

— Etapa (1):

$$z'_{T_1} = \frac{A'x'_A + S'_{0_1}y'_{S_0}}{A' + S'_{0_1}} \qquad [16.77]$$

$$\mathcal{H}_{T_1} = \frac{S'_{0_1}H_{S_0} + A'h_A}{A' + S'_0} \qquad [16.78]$$

$h_A = 0$, si A está exenta de disolvente:

$$\mathcal{H}_{T_1} = \frac{S'_{0_1}H_{S_0}}{A' + S'_0}$$

$$E'_1 = T'_1\,\frac{z'_{T_1} - x'_1}{y'_1 - x'_1} \qquad [16.85]$$

— Etapa (2):

$$z'_{T_2} = \frac{R'_1x'_1 + S'_{0_2}y'_{S_0}}{R'_1 + S'_{0_2}} \qquad [16.97]$$

$$\mathcal{H}_{T_2} = \frac{R'_1h_1 + S'_{0_2}H_{S_0}}{R'_1 + S'_{0_2}} \qquad [16.98]$$

$$E'_2 = T'_2\,\frac{z'_{T_2} - x'_2}{y'_2 - x'_2} \qquad [16.99]$$

— Etapa (3):

$$z'_{T_3} = \frac{R'_2x'_2 + S'_{0_3}y'_{S_0}}{R'_2 + S'_{0_3}} \qquad [16.100]$$

$$\mathcal{H}_{T_3} = \frac{R'_2 h_2 + S'_{0_2} H_{S_0}}{R'_2 + S'_{0_3}} \qquad [16.101]$$

$$E'_3 = T'_3 \frac{z'_{T_3} - x'_3}{y'_3 - x'_3} \qquad [16.102]$$

y así sucesivamente.

Para el caso particular de tres etapas de equilibrio, es decir $N = 3$, la eliminación del disolvente del extracto, E', que resulta de la mezcla de los tres obtenidos E_1, E_2 y E_3; y del refinado final R'_3, estarán representados por la intersección de las verticales $\overline{EE'}$ y $\overline{R_3R'_3}$, con el eje de abscisas, x', y'. Se tendría así:

$$E' = T'_1 \frac{z'_1 - x'_1}{y'_1 - x'_1} + T'_2 \frac{z'_2 - x'_2}{y'_2 - x'_2} + T'_3 \frac{z'_3 - x'_3}{y'_3 - x'_3} \qquad [16.103]$$

$$E' + R'_3 = A' + S'_0 \qquad [16.104]$$

En la Figura 16.15 se hace la representación gráfica en diagrama de disolvente (H, h) frente a (y', x'), de la extracción líquido-líquido en serie de tres etapas de equilibrio con porciones distintas de un mismo disolvente.

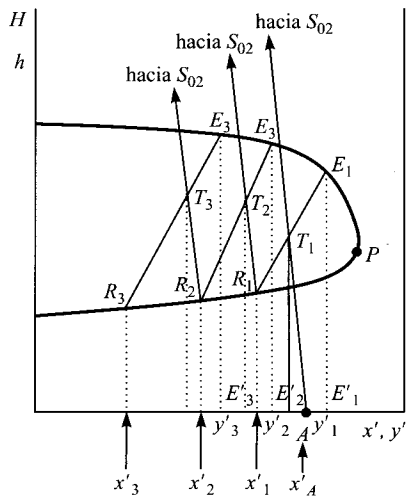


Figura 16.15. Representación gráfica en diagrama de disolvente (H, h) frente a (y', x') de la extracción líquido-líquido en serie de etapas de equilibrio con porciones distintas de un mismo disolvente.

Los puntos:

A = Representativo de la corriente alimento.

S_{0_1}, S_{0_2} y S_{0_3}, de la misma corriente S_0: Representativo de la corriente disolvente.

T_1 = Representativo de la mezcla A y S_{0_1}, que proporcionará las corrientes extracto E_1 y refinado R_1, en equilibrio.

T_2 = Representativo de la mezcla R_1 y S_{0_2}, que proporcionará las corrientes extracto E_2 y refinado R_2, en equilibrio.

T_3 = Representativo de la mezcla de R_2 y S_{0_3}, que proporcionará la corriente de extracto E_3 y refinado R_3, en equilibrio.

16.3.2.4. Diagrama de distribución sobre base libre de disolvente

Las ecuaciones a utilizar serían las siguientes:

— Etapa (1):

$$z'_{T_1} = \frac{A'x'_A + S'_{0_1}y'_{S_0}}{A' + S'_{0_1}} \qquad [16.77]$$

[16.94] $\Rightarrow$

$$-\frac{R'_1}{E'_1} = \frac{z'_{T_1} - y'_1}{z'_{T_1} - x'_1} \qquad [16.105]$$

— Etapa (2):

$$z'_{T_2} = \frac{R'_1x'_1 + S'_{0_2}y'_{S_0}}{R'_1 + S'_{0_2}} \qquad [16.97]$$

[16.95] $\Rightarrow$

$$-\frac{R'_2}{E'_2} = \frac{z'_{T_2} - y'_2}{z'_{T_2} - x'_2} \qquad [16.106]$$

— Etapa (3):

$$z'_{T_3} = \frac{R'_2x'_2 + S'_{0_3}y'_{S_0}}{R'_2 + S'_{0_2}} \qquad [16.100]$$

[16.96] $\Rightarrow$

$$-\frac{R'_3}{E'_3} = \frac{z'_{T_3} - y'_3}{z'_{T_3} - x'_3} \qquad [16.107]$$

Para el caso particular de tres etapas de equilibrio, es decir, para $N = 3$, en la Figura 16.16 se hace la representación gráfica en diagrama de distribución sobre base libre de disolvente, y' frente a x', de la extracción líquido-líquido en serie de tres etapas de equilibrio con porciones distintas de un mismo disolvente. Los puntos de la línea de equilibrio:

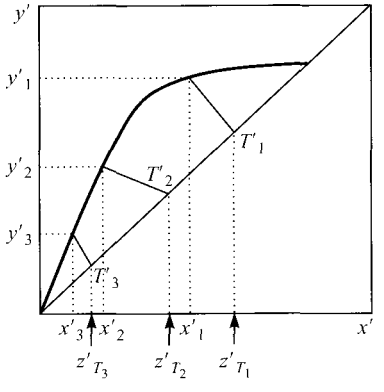


Figura 16.16. Representación gráfica en diagrama de distribución sobre base libre de disolvente, y' frente a x', de la extracción líquido-líquido en serie de tres etapas de equilibrio con porciones distintas de un mismo disolvente.

(y'_1, x'_1), representativo de las composiciones de E'_1 y R'_1, se encuentra conectado con el punto T'_1, representativo de la mezcla $A' + S'_{0_1}$ en la etapa (1), por la línea recta de pendiente $-R'_1/E'_1$.

(y'_2, x'_2), representativo de las composiciones de E'_2 y R'_2, se encuentra conectado con el punto T'_2, representativo de la mezcla $R'_1 + S'_{0_2}$ en la etapa (2), por la línea recta de pendiente $-R'_2/E'_2$.

(y'_3, x'_3), representativo de las composiciones de E'_3 y R'_3, se encuentra conectado con el punto T'_3, representativo de la mezcla $R'_2 + S'_{0_3}$ en la etapa (3), por la línea recta de pendiente $-R'_3/E'_3$.

16.3.2.5. Componente *B* y disolvente *S*, totalmente inmiscibles

En este caso particular, se verifica:

Cantidad de B en A, R_1, R_2, R_3, ... R_N, permanecerá constante.

Las cantidades de S en S_{0_1}, S_{0_2}, S_{0_3}, ... S_{0_N}, aparecerán respectivamente en E_1, E_2, E_3, ... E_N.

Por lo que al tener en cuenta estas restricciones conviene utilizar razones molares, gravimétricas o volumétricas, como expresiones de las concentraciones. Así tendríamos:

$$Y = \frac{y}{1-y} \quad ; \quad X = \frac{x}{1-x}$$

— Balance de materia en (1):

$$S_{0_1} + A = E_1 + R_1 = T_1 \rightarrow SY_{S_0} + BX_A = SY_1 + BX_1 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad S(Y_{S_0} - Y_1) = B(X_1 - X_A) \quad \therefore \quad -\frac{B}{S} = \frac{Y_1 - Y_{S_0}}{X_1 - X_A} \qquad [16.108]$$

— Balance de materia en (2):

$$R_1 + S_{0_2} = E_2 + R_2 = T_2 \rightarrow BX_1 + SY_{S_0} = SY_2 + BX_2 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad S(Y_{S_0} - Y_2) = B(X_2 - X_1) \quad \therefore \quad -\frac{B}{S} = \frac{Y_2 - Y_{S_0}}{X_2 - X_1} \qquad [16.109]$$

— Balance de materia en (3):

$$R_2 + S_{0_3} = E_3 + R_3 = T_3 \rightarrow BX_2 + SY_{S_0} = SY_3 + BX_3 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad S(Y_{S_0} - Y_3) = B(X_3 - X_2) \quad \therefore \quad -\frac{B}{S} = \frac{Y_3 - Y_{S_0}}{X_3 - X_2} \qquad [16.110]$$

y así sucesivamente.

Las Ecuaciones [16.108], [16.109], [16.110], representan rectas de pendientes iguales $-B/S$ en el diagrama de distribución $Y - X$.

Para el caso particular de tres etapas de equilibrio, es decir, para $N = 3$, en la Figura 16.17 se representa en el diagrama de distribución Y frente a X, la extracción líquido-líquido en serie de tres etapas de equilibrio con porciones distintas de un mismo disolvente.

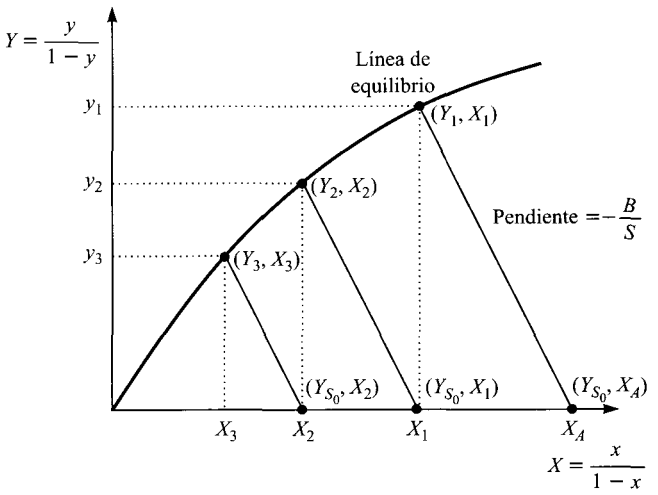


Figura 16.17. Representación gráfica en diagrama de distribución *Y* frente a *X*, de la extracción líquido-líquido en serie de tres etapas de equilibrio con porciones distintas de un mismo disolvente. Los segmentos de rectas, representativos de las etapas respectivas, tienen la misma pendiente $-B/S$.

Por el punto conocido (Y_{S_0}, X_A) representativo de las composiciones del disolvente y del alimento respectivamente, se traza una recta de pendiente $-B/S$, que cortará a la línea de equilibrio en el punto (Y_1, X_1) representativo de las composiciones del extracto E_1 y el refinado R_1, salientes de la etapa (1). Por el punto (Y_{S_0}, X_1) se traza otra recta de pendiente $-B/S$, es decir paralela a la anterior, que cortará a la línea de equilibrio en el punto (Y_2, X_2) representativo de las composiciones de las corrientes extracto E_2 y refinado R_2, salientes de la etapa (2). Por el punto (Y_{S_0}, X_2) se traza otra recta paralela a la anterior que cortará a la línea de equilibrio en el punto (Y_3, X_3) representativo de las corrientes de extracto E_3 y refinado R_3, salientes de la etapa (3).

16.3.3. Ejemplos

EJEMPLO 16.1.

100 kg/h de una mezcla de acético y cloroformo, de composición 30% en peso de acético, se tratan en una sola etapa con agua a 18 °C, al objeto de extraer el acético, calcúlese:

a) Los caudales mínimo y máximo de agua a emplear.

b) La concentración máxima que puede alcanzar el ácido acético en el producto (extracto sobre base libre de disolvente).

c) El caudal de agua a emplear para que la concentración del producto sea máxima.

Si la mezcla indicada anteriormente se trata con 120 kg/h de agua, calcúlese:

a) Las composiciones del extracto y del refinado.

b) Los caudales de extracto y refinado.

c) Las composiciones de los productos, extracto y refinado (sobre base libre de disolvente).

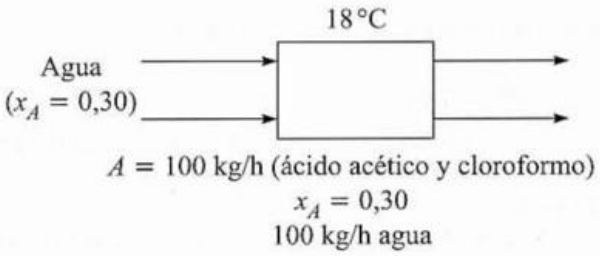
d) Los caudales de los productos, extracto y refinado (sobre base libre de disolvente).

e) El porcentaje de ácido acético extraído.

Los datos de equilibrio entre fases líquidas para el sistema cloroformo-agua-ácido acético, a 18 °C, correspondientes a extremos de rectas de reparto, son los siguientes:

Fase pesada (refinado) (% en peso)			Fase ligera (extracto) (% en peso)		
(*B*) $CHCl_3$	(*S*) H_2O	(*C*) CH_3-CO_2H	(*B*) $CHCl_3$	(*S*) H_2O	(*C*) CH_3-CO_2H
99,01	0,99	0,00	0,84	99,16	0,00
91,85	1,38	6,77	1,21	73,69	25,10
80,00	2,28	17,72	7,30	48,58	44,12
70,13	4,12	25,75	15,11	34,71	50,18
67,15	5,20	27,65	18,33	31,11	50,56
59,99	7,93	32,08	25,20	25,39	49,41
55,81	9,53	34,61	28,85	23,28	47,87

Solución:



En la tabla siguiente se dan las coordenadas extremas de las rectas de reparto correspondientes a los datos de equilibrio entre fases líquidas para el sistema

Fase refinado		Fase extracto	
x_S	x	y_S	y
0,0099	0,00	0,9916	0,00
0,0138	0,0677	0,7369	0,25
0,0228	0,1772	0,4858	0,44
0,0412	0,2575	0,3471	0,50
0,052	0,2765	0,3111	0,5056
0,0793	0,3208	0,2539	0,4941
0,093	0,3461	0,2328	0,4787

Representación de los datos de equilibrio:

— En diagrama triangular rectangular (*véase* Figura 1).
— En diagrama de distribución (*véase* Figura 2).

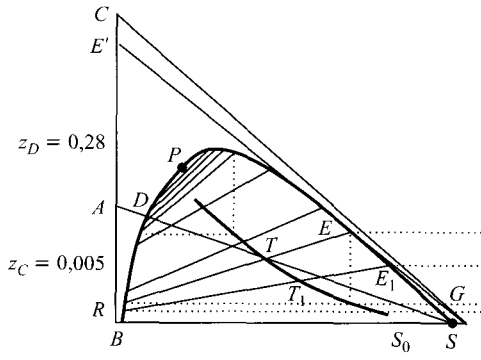


Figura 1. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular de la extracción líquido-líquido en una etapa de equilibrio.

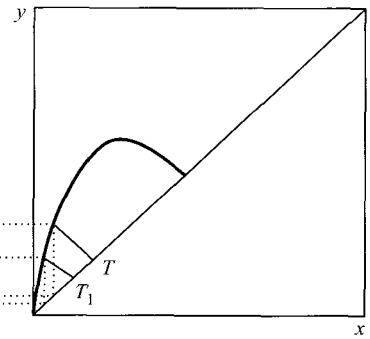


Figura 2. Representación gráfica en diagrama de distribución de la extracción líquido-líquido en una etapa de equilibrio.

a) Se representa el punto A: $x_A = 0{,}30$ en ordenada BC. Se une A con S (disolvente puro). La intersección de $\overline{AS}$ con la curva de equilibrio determina D, de composición:

$$z_D = 0{,}28$$

Balance de componente (ácido acético):

$$Ax_A + S_0 y_{S_0} = (A + S_{mín})z \quad \therefore \quad (100)(0{,}30) = (100 + S_{mín})0{,}28$$

$$\therefore \quad S_{mín} = 7{,}14 \text{ kgH}_2\text{O/h}$$

Análogamente:

La cantidad máxima se representa por el punto G, intersección de $\overline{AS}$ con la curva de equilibrio:

$$z_G = 0{,}005$$

$$(100)(0{,}3) = (100 + S_{máx})(0{,}005) \quad \therefore \quad S_{máx} = 5.900 \text{ kgH}_2\text{O/h}$$

b) Se traza la tangente a la curva binodal SE'. El punto de tangencia a la línea del extracto:

$$y' = 0{,}96 \quad ; \quad y = 0{,}22$$

Es decir:

96% en ácido acético

c) Se traza recta de reparto en E. La intersección de ER con $\overline{SA}$ fija T:

$$z_T = 0{,}155$$

Balance de componente:

$$Ax_A + S_0 \cancel{y_{S_0}}^{\,0} = (S + A)z_T \quad \therefore \quad (100)(0{,}3) = (S + 100)(0{,}155)$$

$$\therefore \quad S = 93{,}55 \text{ kgH}_2\text{O/h}$$

Si $S_0 = 120$ kgH$_2$O/h

a') Balance de componente:

$$Ax_A + S_0 y_{S_0} = R_1 x_1 + E_1 y_1 = T_1 z_{T_1} = (A + S) z_{T_1} \quad \therefore$$
$$(100)(0,3) = (100 + 120) z_{T_1} \quad \therefore \quad z_{T_1} = 0,136$$

Situado T_1:

Composición extracto: $y_1 = 0,18$
Composición refinado: $x_1 = 0,043$

b')

$$\left.\begin{aligned}(100)(0,3) &= R_1(0,043) + E_1(0,18)\\ R_1 + E_1 &= A + S = 100 + 120 = 220\end{aligned}\right\} \quad \therefore \quad \begin{cases}E_1 = 150 \text{ kg/h}\\ R_1 = 70 \text{ kg/h}\end{cases}$$

c') Del diagrama:

$$y'_1 = 0,945 \quad ; \quad x'_1 = 0,045$$

d') Balance de materia:

$$\left.\begin{aligned}A'x'_A = E'y'_1 + R'_1x'_1 \quad \therefore \quad (100)(0,3) &= E'_1(0,945) + R'_1(0,045)\\ A' = E'_1 + R'_1 \quad \therefore \quad 100 &= E'_1 + R'_1\end{aligned}\right\} \quad \therefore \quad \begin{cases}E'_1 = 28,33 \text{ kg/h}\\ R'_1 = 71,67 \text{ kg/h}\end{cases}$$

e') Porcentaje de ácido acético extraído:

$$\frac{E'_1 y'_1}{A' z'_A} = \frac{(28,33)(0,945)}{(100)(0,3)} \cdot 100 = 89,23\%$$

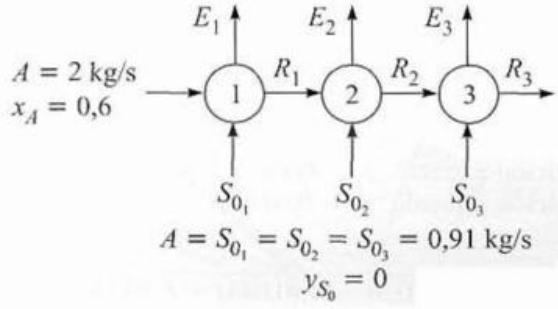
EJEMPLO 16.2.

2,0 kg/s de un alimento que contiene 60% de soluto *C* y 40% de *B* se extrae mediante un disolvente *S* en un contactor en co-corriente (extracción simple repetida) equivalente a tres etapas teóricas. El caudal de disolvente *S* es de 0,91 kg/s en cada etapa. ¿Cuáles son las composiciones del refinado y del extracto que dejan la 3.ª etapa y cuál es el caudal de cada corriente? ¿Cuál es la concentración máxima posible de *C* en el alimento que podría manejarse?

Datos de equilibrio para el sistema:

Fase refinado (% en peso)			Fase extracto (% en peso)		
C	*B*	*S*	*C*	*B*	*S*
70	25	5,0	71,6	4,8	23,6
60	37	3,0	62,5	2,5	34,0
50	48	2,0	52,0	3,1	44,9
40	58,5	1'5	41,9	3,1	55,0
30	68,5	1'5	31,9	3,0	65,1
20	79	1,0	22,0	2,9	75,1
10	89	1,0	11,1	2,1	86,8

Solución:



A continuación, en la tabla se dan los valores calculados de las coordenadas de los puntos extremos de las rectas de reparto correspondientes a los datos de equilibrio entre fases líquidas para el sistema:

Fase refinado		Fase extracto	
x_S	x	y_S	y
0,05	0,7	0,236	0,716
0,03	0,6	0,34	0,625
0,02	0,5	0,449	0,52
0,015	0,4	0,55	0,419
0,015	0,3	0,651	0,319
0,01	0,2	0,751	0,22
0,01	0,1	0,861	0,111

Representamos gráficamente en:

— Diagrama triangular rectangular (Figura 1):

$$y, y_S \quad ; \quad x, x_S$$

— Diagrama de distribución (Figura 2):

$$y - x \text{ (prácticamente inoperable)}$$

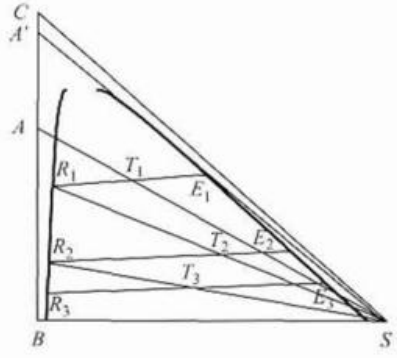


Figura 1. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular de la extracción líquido-líquido en tres etapas de equilibrio en serie.

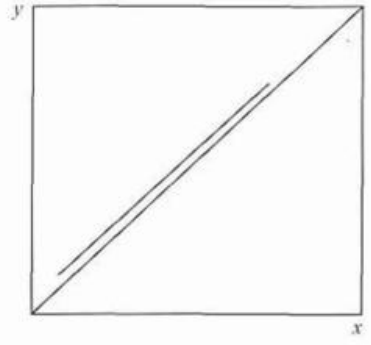


Figura 2. Representación gráfica en diagrama de distribución de la extracción líquido-líquido en tres etapas de equilibrio en serie (inoperable).

Utilizamos las ecuaciones siguientes:

$$z_{T_1} = \frac{Ax_A + S_{0_1}\cancel{y_{S_0}}^{\,0}}{A + S_{0_1}} = \frac{(2)(0{,}6) + 0}{(2) + (0{,}91)} = 0{,}412$$

Recta de reparto por T_1:

$$x_1 = 0{,}4 \quad ; \quad y_1 = 0{,}417$$

$$E_1 = T_1 \frac{z_{T_1} - x_1}{y_1 - x_1} = (2 + 0{,}91)\frac{0{,}412 - 0{,}4}{0{,}417 - 0{,}4} = 2{,}05 \text{ kg/s}$$

$$R_1 = T_1 - E_1 = 2{,}91 - 2{,}05 = 0{,}86 \text{ kg/s}$$

$$z_{T_2} = \frac{R_1 x_1 + S_{0_2}\cancel{y_{S_0}}^{\,0}}{R_1 + S_{0_2}} = \frac{(0{,}86)(0{,}4) + 0}{(0{,}86) + (0{,}91)} = 0{,}194$$

Recta de reparto por T_2:

$$x_2 = 0{,}18 \quad ; \quad y_2 = 0{,}2$$

$$E_2 = T_2 \frac{z_{T_2} - x_2}{y_2 - x_2} = (0{,}91 + 0{,}86)\frac{0{,}194 - 0{,}18}{0{,}2 - 0{,}18} = 1{,}239 \text{ kg/s}$$

$$R_2 = T_2 - E_2 = 1{,}77 - 1{,}239 = 0{,}531 \text{ kg/s}$$

$$z_{T_3} = \frac{R_2 x_2 + S_{0_2}\cancel{y_{S_{03}}}^{\,0}}{R_2 + S_{0_3}} = \frac{(0{,}531)(0{,}18) + 0}{(0{,}531) + (0{,}91)} = 0{,}061$$

Recta de reparto por T_3:

$$x_3 = 0{,}052 \quad ; \quad y_2 = 0{,}07$$

$$E_3 = T_3 \frac{z_{T_3} - x_3}{y_3 - x_3} = (0{,}531 + 0{,}91)\frac{0{,}066 - 0{,}052}{0{,}07 - 0{,}052} = 1{,}12 \text{ kg/s}$$

$$R_3 = T_3 - E_3 = 1{,}441 - 1{,}12 = 0{,}32 \text{ kg/s}$$

La concentración máxima de C que se puede manejar en el alimento se obtiene por intersección con $\overline{BC}$ de la tangente a la línea de extracto desde S; punto A' de composición:

$$x'_A = 0{,}925$$

EJEMPLO 16.3.

Una disolución de nicotina en agua que contiene 1% de nicotina, se extrae con keroseno a 20 °C. El agua y el keroseno son totalmente insolubles.

a) Determínese el porcentaje de extracción de nicotina si 100 kg/h de una disolución alimento se extraen una sola vez con 150 kg/h de disolvente.

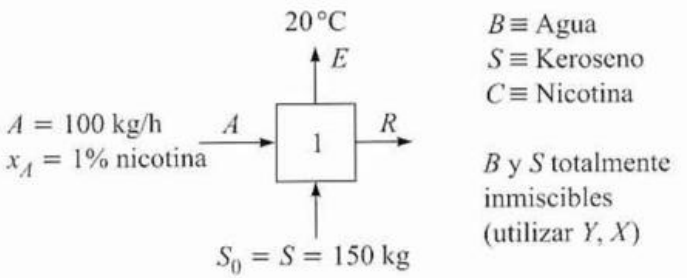
b) Repítase utilizando tres etapas ideales, y 50 kg/h de disolvente nuevo para cada una.

Los datos de equilibrio expresados en kg de nicotina/kg de líquido se dan a continuación:

$\frac{\text{kg nicotina}}{\text{kg agua}}$	$\frac{\text{kg nicotina}}{\text{kg keroseno}}$
0,00	0,00
0,001011	0,000807
0,00246	0,001961
0,005202	0,00456
0,00751	0,00686
0,00998	0,00931
0,0204	0,01870

Solución:

a)



En la Figura 1 se representan los datos de equilibrio en diagrama Y, X

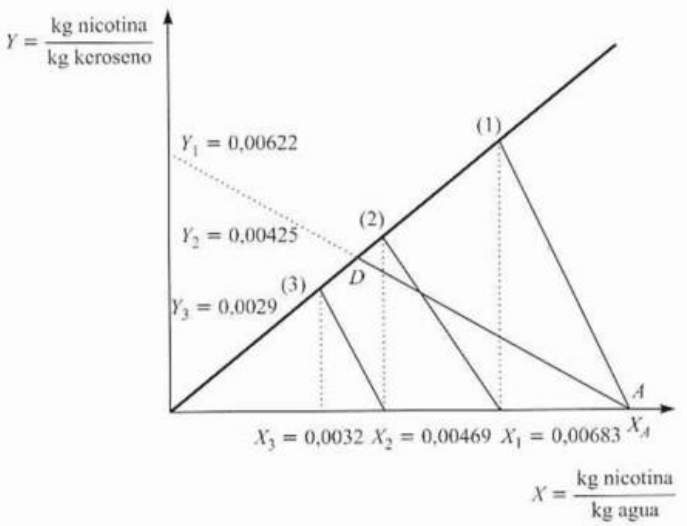


Figura 1. Representación gráfica en diagrama de equilibrio Y frente a X de la extracción líquido-líquido realizada en una etapa de equilibrio y en tres etapas de equilibrio en serie.

$$Y = \frac{y}{1-y} \text{ Razón molar, gravimétrica o volumétrica en extracto}$$

$$X = \frac{x}{1-x} \text{ Razón molar, gravimétrica o volumétrica en refinado}$$

$$[Y] = \frac{\text{kg nicotina}}{\text{kg keroseno}} \text{ en extracto}$$

$$[X] = \frac{\text{kg nicotina}}{\text{kg agua}} \text{ en refinado}$$

Alimento:

$$X_A = \frac{1}{100-1} = 0{,}00101 \frac{\text{kg nicotina}}{\text{kg agua}}$$

$$Y_{S_0} = 0$$

$$B(\text{agua}) = (100)(0{,}99) = 99 \text{ kg/h componente } B$$

Balance de componente C:

$$SY_S + BX_A = SY_1 + BX_1 \quad \therefore \quad -\frac{B}{S} = \frac{Y_1 - \overset{\circ}{Y_0}}{X_1 - X_A}$$

$$-\frac{B}{S} = -\frac{99}{150} = -0{,}66$$

En el diagrama $Y - X$, se representa $A(X_A = 0{,}0101,\ Y_A = 0{,}0)$. Por A se traza la recta de pendiente $-0{,}66$, que intercepta a la línea de equilibrio en D:

$$X_D = 0{,}0043$$

$$Y_D = 0{,}0038$$

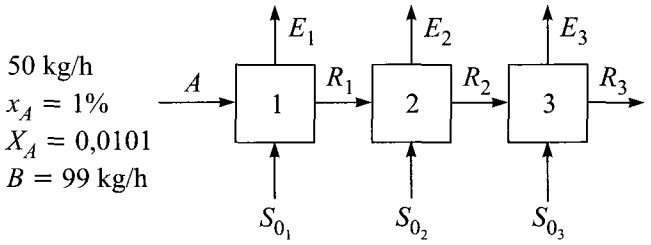
Nicotina extraída:

$$B(X_A - X_D) = 99(0{,}00101 - 0{,}0043) = 0{,}5742 \text{ kg/h} = S(Y_1 - \overset{\circ}{Y_S})$$

% de nicotina extraída:

$$\frac{0{,}5742}{1} \cdot 100 = 57{,}42\%$$

b)



$$A = S_{0_1} = S_{0_2} = S_{0_3} = S = 50 \text{ kg/h}$$

Balance de componente:

$$SY_3 + BX_A = SY_1 + BX_1 \quad \therefore \quad -\frac{B}{S} = \frac{Y_1 - Y_{S_0}^{\nearrow 0}}{X_1 - X_A}$$

$$-\frac{B}{S} = -\frac{99}{50} = -1{,}98$$

Trazamos por A la recta de pendiente $-1{,}98$, que intercepta la curva de equilibrio en (1):

$$X_1 = 0{,}00683$$

$$Y_1 = 0{,}00622$$

Análogamente:

$$BX_1 + SY_S = SY_2 + BX_2 \quad \therefore \quad -\frac{B}{S} = \frac{Y_2 - Y_S}{X_2 - X_1}$$

$$-\frac{B}{S} = -\frac{99}{50} = -1{,}98$$

Se traza la recta de pendiente $-1{,}98$, que pasa por:

$$X_1 = 0{,}00683$$

$$Y_{S_0} = 0$$

que intercepta la curva de equilibrio en (2):

$$X_2 = 0{,}00469$$

$$Y_2 = 0{,}00425$$

Análogamente:

$$BX_2 + SY_S = SY_3 + BX_3 \quad \therefore \quad -\frac{B}{S} = \frac{Y_3 - Y_S}{X_3 - X_2}$$

$$-\frac{B}{S} = -\frac{99}{50} = -1{,}98$$

Se traza la recta de pendiente $-1{,}98$, que pasa por:

$$X_2 = 0{,}00469$$
$$Y_{S_0} = 0$$

que intercepta la curva de equilibrio en (3):

$$X_3 = 0{,}0032$$
$$Y_3 = 0{,}0029$$

Nicotina extraída:

$$B(X_A - X_3) = 99(0{,}0101 - 0{,}0032) = 0{,}6831 \text{ kg/h}$$

% nicotina extraída:

$$\frac{0{,}6831}{1} \cdot 100 = 68{,}31\%$$

16.3.4. Extracción con enriquecimiento en contracorriente

En la Figura 16.18 se representa el esquema de contacto, de forma que la corriente alimento con caudal $A = L_{M+1}$ y composición x_A, se introduce en la etapa M de equilibrio fluyendo a continuación como corriente de refinado hacia las etapas $M - 1$, ... m ... 2 y 1, saliendo de la etapa primera como corriente de refinado $R = L_1$. Por otra parte, la corriente de disolvente $V_0 = S_0$ se introduce en la primera etapa de equilibrio fluyendo como corriente extracto hacia las etapas 2, ... m ... $M - 1$, M, en contracorriente con la correspondiente de refinado y saliendo de la etapa M como corriente extracto $E = V_M$.

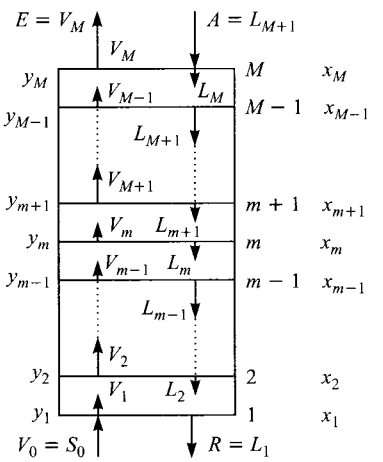


Figura 16.18. Representación esquematizada de una cascada de etapas de equilibrio para la extracción líquido-líquido en contracorriente.

Variables de diseño:

Composición:	2	Corriente alimento
Caudal:	1	
Temperatura:	1	
Presión:	1	
Composición:	2	Corriente disolvente
Caudal:	1	
Temperatura:	1	

Presión de funcionamiento: 1
Fracción recuperada C en extracto, Y_E: 1
Temperatura extracto: 1

Total: 12

Nota:

Número de variables de diseño: $2 \cdot C + 6 = 2 \cdot 3 + 6 = 12$.

16.3.4.1. Diagrama triangular rectangular. Método de Hunter y Nash

Las ecuaciones a utilizar procederán de la realización de los balances correspondientes de materia y de componente.

— Balance de materia total:

$$A + S_0 = E + R = T \qquad [16.111]$$

— Balance de componente:

$$Ax_A + S_0 y_{S_0} = (A + S_0) z_T \quad \therefore \quad z_T = \frac{Ax_A + S_0 y_{S_0}}{A + S_0} \qquad [16.112]$$

Es decir, localizado E por su ordenada y_E (fijada), la recta $\overline{ET}$ cortará a la línea de refinado en R, refinado final y teniendo en cuenta la siguiente relación:

[16.51]: $$A - E = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = R - S_0 = \Delta \qquad [16.113]$$

Donde Δ, representa el caudal neto de materia constante en el sector. Se comprende pues que todas las rectas de operación que unen los puntos representativos de las corrientes L_{m+1} y V_m deben cortarse sobre el punto diferencia Δ, localizable según [16.113] en la intersección de $\overline{AE}$ con $\overline{RS_0}$.

— La construcción gráfica que permite determinar el número de etapas teóricas necesarias para llevar a cabo la operación de separación por extracción líquido-líquido, recorre los siguientes pasos:

- Se localizan A, S_0, T, E, R y Δ.
- La recta de reparto que pasa por E determina L_M. L_M y E están en equilibrio y constituye una etapa de equilibrio, la etapa M.
- La recta de operación que une Δ con L_M, determina V_{M-1}.

- La recta de reparto que pasa por V_{M-1}, determina L_{M-1} y constituye la etapa de equilibrio, $M - 1$.
- La recta de operación que une Δ con L_{M-1}, determina V_{M-2}.
- La recta de reparto que pasa por V_{M-2}, determina L_{M-2} y constituye la etapa de equilibrio, $M - 2$.
- Etcétera.

Hay que tener en cuenta que Δ, queda siempre más próximo de la corriente cuyo caudal es mayor (aquí el refinado).

Si el caudal de la corriente extracto determinado por el disolvente utilizado es mayor, Δ quedaría a la derecha.

En la Figura 16.19 se representan gráficamente todos los pasos anteriores, que llevan a la consideración del número M de etapas de equilibrio indicadas.

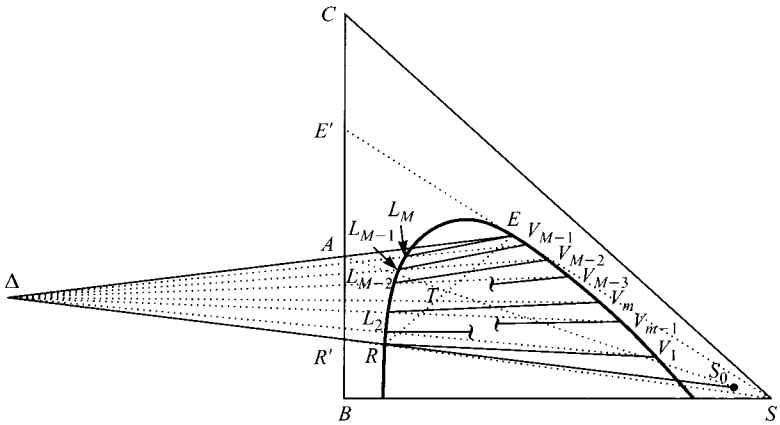


Figura 16.19. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular de la operación de extracción líquido-líquido en contracorriente en una cascada de M etapas de equilibrio. A: Alimento; E: Extracto; R: Refinado; S_0: Disolvente; Δ: Corriente neta ascendente o descendente por la cascada; T: Mezcla $A + S_0 = E + R$; E': Extracto sobre base libre de disolvente; R': Refinado sobre base libre de disolvente.

16.3.4.2. Razón de reflujo mínima: $S_0/A|_{mín}$. Número de etapas de equilibrio, infinito

Para determinar la razón de reflujo mínima $S_0/A|_{mín}$, se operará de la forma siguiente:

— Todas las rectas de reparto situadas por debajo de la que pasa por A, se prolongan hasta su intersección con $\overline{S_0R}$. La intersección Δ más alejada de S_0, si queda localizada a la izquierda, (Δ'), o más próxima a S_0, si queda a la derecha, determinará $S_0/A|_{mín}$.

En el caso que la Figura 16.20 representa, una posición real de Δ, deberá quedar más a la izquierda de $\Delta_{mín}$.

16.3.4.3. Diagrama de distribución *y-x*. Método de Varteressian-Fenske

La construcción gráfica que permite determinar el número de etapas teóricas necesarias para llevar a cabo la operación de extracción líquido-líquido, en este caso particular, recorre los siguientes pasos:

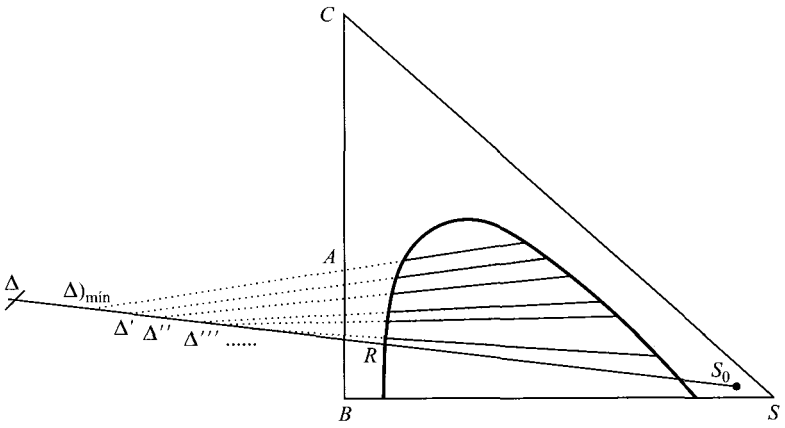


Figura 16.20. Representación gráfica en diagrama triangular que lleva a la determinación de la relación de reflujo mínima: $S_0/A|_{min}$ para la extracción líquido-líquido en contracorriente en una cascada de etapas de equilibrio.

1. Se traza la curva de equilibrio en diagrama y frente a x.
2. Se traza la curva de operación. Para ello nos ayudamos de la representación en diagrama triangular rectangular, como queda reflejado en la Figura 16.21. En efecto, cada línea de operación que parte de Δ, cortará a las líneas de extracto y refinado en puntos de composiciones y_{m+1}, x_m. En el diagrama y frente a x, (y_{m+1}, x_m) representarán un punto genérico de la línea de operación.
3. Desde (y_E, x_A), se trazan todos los posibles escalones entre la curva de equilibrio y la curva de operación, sin sobrepasar la abcisa x_R, que se corresponderán con las etapas de equilibrio necesarias.

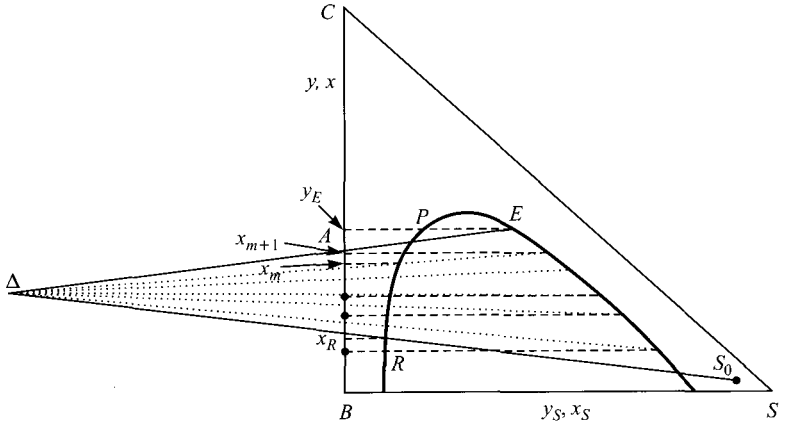


Figura 16.21. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular, que permite la determinación de puntos de la línea de operación en el diagrama y frente a x. Desde el polo Δ, se trazan rectas de operación que cortarán a las líneas de extracto y refinado en puntos de composiciones genéricas y_{m+1}, x_m, con $m = 1, 2 ..., M$, correspondientes a los de la línea de operación en el diagrama y frente a x.

En la Figura 16.22 se hace la representación gráfica en diagrama y frente a x de las líneas de equilibrio y operación, así como de los escalones comprendidos entre ambas líneas representativas de las etapas teóricas necesarias para conseguir la separación.

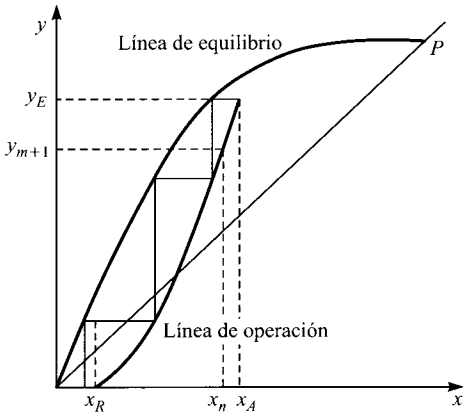


Figura 16.22. Representación gráfica en diagrama de composiciones *y* frente a *x*, de las líneas de equilibrio y de operación así como de los escalones representativos de las etapas teóricas necesarias para conseguir la separación en una cascada de etapas de equilibrio en serie con flujo de fases en contracorriente.

16.3.4.4. Diagrama de disolvente. Método de Maloney-Schubert

Las ecuaciones a utilizar procederán de la realización de los balances correspondientes de materia total, de componente *C* y de disolvente *S*:

— Balance de materia, total y de componente *C*:

$$A' + S'_0 = E' + R' = T' \qquad [16.114]$$

$$z'_T = \frac{A'x'_A + S'_0 y'_{S_0}}{A' + S'_0} = \frac{E'y'_E + R'x'_R}{E' + R'} \qquad [16.115]$$

— Balance de disolvente:

$$A'h_A + S'_0 H_{S_0} = E'H_E + R'h_R = T'\mathcal{H}_T \qquad [16.116]$$

Si $h_A = 0$:

$$S'_0 H_{S_0} = E'H_E + R'h_R = T\mathcal{H}_T \quad \therefore \quad \mathcal{H}_T = \frac{S'_0 H_{S_0}}{A' + S'_0} = \frac{E'H_E + R'h_R}{E' + R'} \qquad [16.117]$$

En la Figura 16.23 se indica gráficamente el camino a seguir en la determinación del número de etapas teóricas en diagrama (H, h) frente a (y', x'), en este caso en particular. Este camino se recorre como sigue:

Representados los siguientes puntos:

$$(H_{S_0}, y'_{S_0}) \quad ; \quad (h_A = 0, x'_A) \quad \text{y} \quad (H_E, y'_E)$$

correspondientes al disolvente, alimento y extracto, se determina el punto *T* representativo de la mezcla de *A* y de S_0; por lo que la recta que pasa por los puntos *E* y *T*, cortará a la línea de refinado en *R*, es decir:

$$\overline{ET} \rightarrow R$$

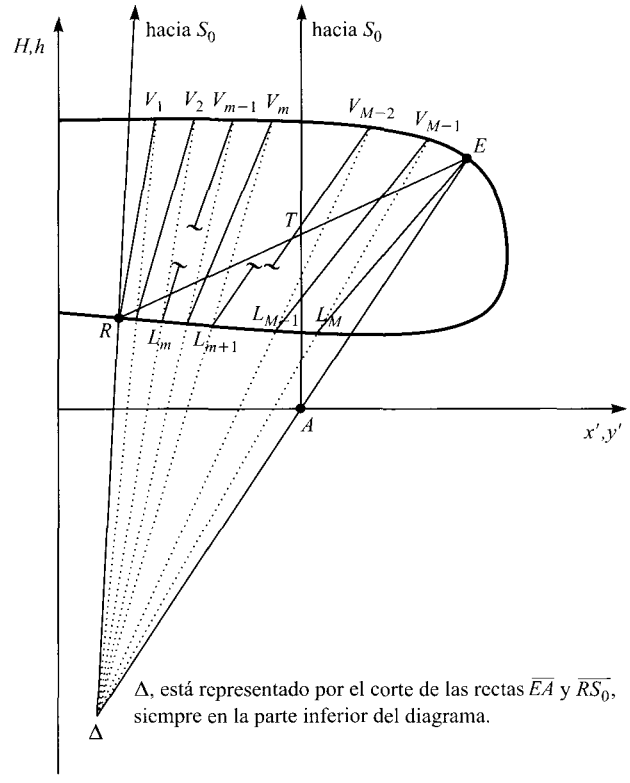


Figura 16.23. Representación gráfica en diagrama (*H, h*) frente a (*y', x'*) que indica gráficamente el camino a seguir en la determinación del número de etapas teóricas de una cascada de etapas de equilibrio para la extracción líquido-líquido.

Por otra parte, la intersección de las rectas que pasan por los puntos (S_0, R) y (E, A), representa el polo Δ, o lo que es lo mismo:

$$\overline{S_0R} \quad \text{y} \quad \overline{EA} \rightarrow \Delta$$

Por otra parte, el diagrama de distribución sobre base libre de disolvente y' frente a x', servirá de ayuda para el trazado de las rectas de reparto que se requieran.

A continuación se operará de la forma siguiente:

— Desde $R = L_1$ se traza la recta de reparto que determina el punto V_1, representativo de la corriente extracto que sale de la primera etapa.
— Se traza la recta de operación $\overline{\Delta V_1}$, que cortará a la línea de refinado en el punto L_2, representativo de la corriente refinado que sale de la primera etapa.
— Desde L_2 se traza la recta de reparto que determina el punto V_2, representativo de la corriente extracto que sale de la segunda etapa.
— Se traza la recta de operación $\overline{\Delta V_2}$, que cortará a la línea de refinado en el punto L_3, representativo de la corriente refinado que sale de la segunda etapa.
— Se continuará el procedimiento gráfico hasta llegar con una línea de reparto al punto E representativo de la corriente de extracto $E = V_M$, saliente de la cascada de etapas de equilibrio.

Es evidente que de forma análoga, podríamos haber seguido el procedimiento gráfico partiendo de E, siguiendo el camino inverso.

16.3.4.5. Diagrama de distribución *y'-x'*. Método de Varteressian-Fenske

La construcción gráfica que permite la determinación del número de etapas teóricas para llevar a cabo la operación de extracción líquido-líquido en este caso en particular, sigue los siguientes pasos:

En el diagrama y' frente a x':

— Se construye la curva de equilibrio.
— Se construye la curva de operación (a partir del diagrama H-y', h-x', y Δ), de forma análoga a como se hizo en el apartado anterior.
— Desde (y'_E, x'_A) se traza el número de escalones posibles entre las líneas de equilibrio y operación hasta (y'_{S_0}, x'_R), sin sobrepasarlo.

Todo lo dicho anteriormente queda reflejado en la Figura 16.24.

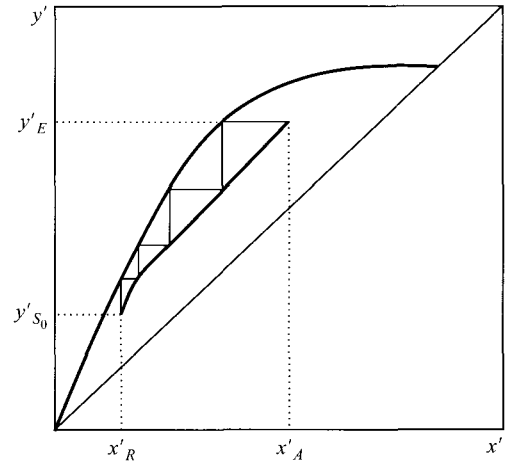


Figura 16.24. Representación gráfica en diagrama de composiciones sobre base libre de disolvente y' frente a x', de las líneas de equilibrio y de operación, así como de los escalones representativos de las etapas teóricas necesarias para conseguir la separación en una cascada de etapas de equilibrio en serie con flujo de fases en contracorriente.

16.3.4.6. Componente *B* y disolvente *S* totalmente inmiscibles

En este caso particular se utilizan como expresiones de concentración las siguientes:

— Razón molar de C en extracto:

$$Y = \frac{y}{1 - y}$$

— Razón molar de C en refinado:

$$X = \frac{x}{1 - x}$$

y se cumplirá que las cantidades de B, en todas las corrientes de refinado, son constantes y que las cantidades de S, en todas las corrientes de extracto, son también constantes.

Las ecuaciones a utilizar procederán de la realización de los balances de materia total y de componente C:

— Balance de materia:

$$A - E = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = R - S_0 = \Delta \qquad [16.113]$$

$$BX_A - SY_E = \cdots = BX_{m+1} - SY_m = \cdots = BX_R - SY_{S_0} \qquad [16.118]$$

Pendiente recta de operación:

$$\frac{B}{S} = \frac{Y_m - Y_{S_0}}{X_{m+1} - X_R}$$

Los pasos a seguir para la determinación del número de etapas de equilibrio para la extracción líquido-líquido en este caso en particular, se indican a continuación:

— Se construye la curva de equilibrio.
— Se construye la recta de operación que pasa por (y_E, x_A) y (Y_{S_0}, x_R) de pendiente B/S.
— Se traza el número de escalones posibles entre la línea de equilibrio y la recta de operación, no sobrepasando la composición x_R.

Todo lo anteriormente dicho queda reflejado en la Figura 16.25.

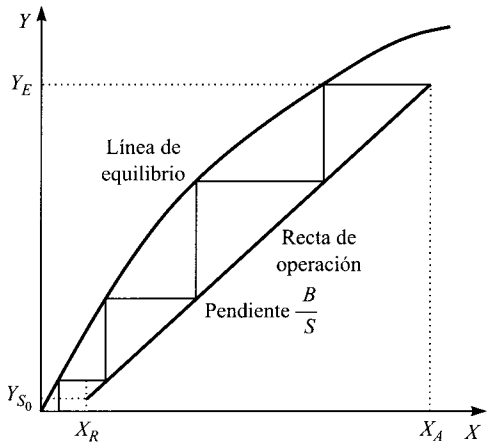


Figura 16.25. Representación gráfica en diagrama de composiciones *y* frente a *x*, de la línea de equilibrio y recta de operación, así como también de los escalones representativos de las etapas teóricas necesarias para conseguir la separación en una cascada de etapas de equilibrio en serie con flujo de fases en contracorriente y componentes *B* y *S*, totalmente miscibles.

Caso especial: Línea de equilibrio recta: $Y = k'X$

Serían aplicables las ecuaciones:

$$\frac{X_A - X_R}{X_A - \frac{Y_{S_0}}{k'}} = \frac{\left(\frac{k'S}{B}\right)^{M+1} - \left(\frac{k'S}{B}\right)}{\left(\frac{k'S}{B}\right)^{M+1} - 1} \qquad [16.119]$$

$$\frac{Y_{S_0} - Y_E}{Y_{S_0} - k'X_A} = \frac{\left(\frac{B}{k'S}\right)^{M+1} - \left(\frac{B}{k'S}\right)}{\left(\frac{B}{k'S}\right)^{M+1} - 1} \qquad [16.120]$$

deducidas de forma similar a como se hizo en el capítulo de absorción, donde se introducen los dos parámetros siguientes:

$$\text{Factor de absorción modificado: } \frac{\left(\frac{B}{S}\right)}{k'}$$

$$\text{Factor de desabsorción modificado: } \frac{k'}{\left(\frac{B}{S}\right)}$$

Resolviendo las Ecuaciones [16.119] y [16.120] para el número de etapas M, se llegaría a:

[16.103] → $$M = \frac{\ln\left[\left(1 - \frac{B}{k'S}\right)\frac{X_A - Y_{S_0}/k'}{X_R - Y_{S_0}/k'} + \frac{B}{k'S}\right]}{\ln\frac{k'S}{B}} \qquad [16.121]$$

[16.104] → $$M = \frac{\ln\left[\left(1 - \frac{k'S}{B}\right)\frac{Y_{S_0} - k'X_A}{Y_E - k'X_A} + \frac{k'S}{B}\right]}{\ln\frac{B}{k'S}} \qquad [16.122]$$

En la citada Figura 16.26, se representa en ordenadas el número de etapas teóricas M y en abscisas la relación

$$\frac{X_A - X_R}{X_A - (Y_S/k')}$$

Como parámetro, el factor de desabsorción modificado: $k'S/B$.

La misma figura valdrá utilizando como abscisas la relación:

$$\frac{Y_S - Y_E}{Y_S - k'X_A}$$

y como parámetro el factor de absorción modificado: $B/k'S$.

La citada Figura 16.26 da pie a la resolución gráfica que permite la determinación del número de etapas teóricas M, conociendo el valor de la abscisa y el parámetro factor de absorción o desabsorción modificados, como se hiciera en absorción.

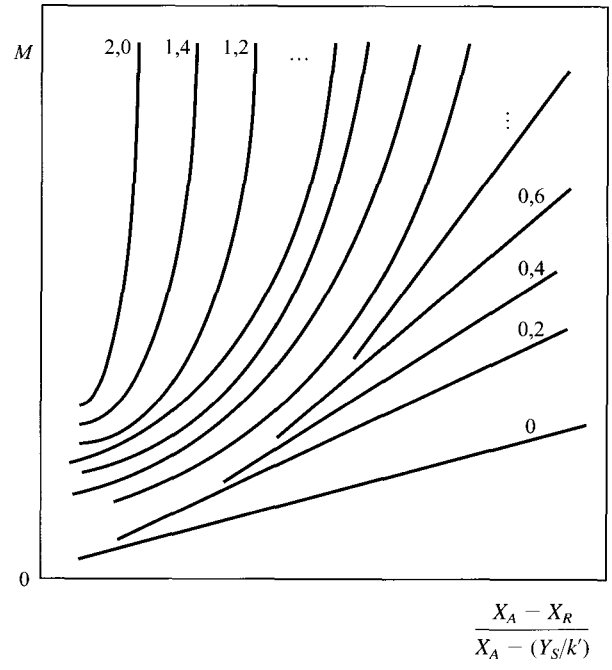


Figura 16.26. Representación gráfica del número de etapas teóricas en una columna de extracción frente a la relación $\frac{X_A - X_R}{X_A - (Y_S/k')}$. Parámetro $k'S/B$ constante. Línea de equilibrio $Y = k'X$.

16.3.5. Extracción con reflujo

En la Figura 16.27 se representa, en forma esquematizada, una cascada de etapas de equilibrio para la extracción líquido-líquido con reflujo.

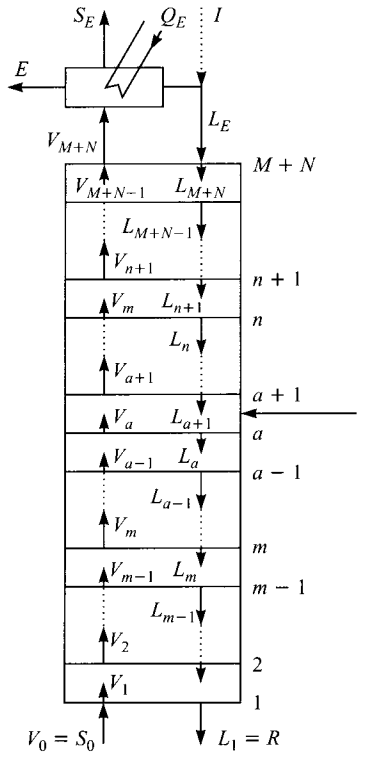
La corriente V_{M+N} saliente de la cascada se introduce en una unidad de concentración separándose en la corriente E de extracto concentrado, la corriente de disolvente S_E y la corriente de reflujo L_E que se introduce de nuevo en la cascada de etapas de equilibrio, a veces unida a otra corriente externa I, que por sus características pudiera coadyuvar a la separación. La corriente de reflujo penetra en la cascada circulando desde la etapa $M + N$ hacia la $M + N - 1$, $M + N - 2$, ... etc., hasta llegar a la etapa de alimentación, a, donde se mezcla con la corriente de alimentación A, circulando hacia la etapa $a - 1$, $a - 2$, ... etc., hasta salir por la etapa 1 como corriente $L_1 = R$ de refinado.

Por otra parte, una corriente de disolvente $V_0 = S_0$, se introduce en la primera etapa, circulando en contracorriente con la corriente de refinado hacia la segunda etapa, tercera, etc., hasta salir por la etapa $M + N$, como corriente V_{M+N}, que penetrará en la unidad de concentración.

16.3.5.1. Diagrama triangular rectangular. Método de Hunter y Nash

El procedimiento a utilizar sigue los pasos y requiere de las ecuaciones, que se indican, respectivamente:

Conociendo A, S_0, V_{M+N}.



Variables de diseño: $2C + 9 = 2 \cdot 3 + 9 = 15$

- Caudal $S_E = 1$
- Corriente alimento
  - Composición: 2
  - Caudal: 1
  - Temperatura: 1
  - Presión: (1)
- Corriente disolvente
  - Composición: 2
  - Cuadal: 1
  - Temperatura: 1
- Presión de funcionamiento (1)
- Corriente extracto
  - Composición: 2
  - Caudal: 1 (bien V_{M+N} ó E)
  - Razón de reflujo: (1)

Total: 15

Figura 16.27. Representación esquematizada de una cascada de etapas de equilibrio para la extracción líquido-líquido con reflujo. Dispone de unidad de concentración, sector de enriquecimiento, etapa de alimentación y sector de agotamiento.

1. Se evalúan los caudales y composiciones de las corrientes E, L_E, R a partir de las ecuaciones siguientes:

$$E = \frac{V_{M+N}}{1 + \dfrac{L_E}{E}} \left[1 - \sum_i^c \left(\frac{s_{E_i}}{v_{i,M+N}} \right) y_{i,M+N} \right] \qquad [16.29]$$

$$e_i = \frac{v_{i,M+N}}{1 + \dfrac{L_E}{E}} \left[1 - \frac{s_{E_i}}{v_{i,M+N}} \right] \qquad [16.30]$$

$$A + S_0 + L_E = V_{M+N} + R \qquad [16.14]$$

$$Ax_{i,A} + S_0 y_{i,S_0} + L_E x_{i,L_E} = V_{M+N} y_{M+N} + R x_{i,R} \qquad [16.17]$$

$$A + S_0 = (E + S_E) + R = T \qquad [16.12]$$

$$Ax_{i,A} + S_0 y_{i,S_0} = (E y_{i,E} + S_E y_{i,S_E}) + R x_{i,R} = T z_i \qquad [16.15]$$

y se representan:

$$A,\ V_{M+N},\ L_E,\ S_0,\ R$$

2. Se localiza $(A + L_E)$ y Δ_R.

Para ello se tienen en cuenta las siguientes ecuaciones:

$$A + L_E = V_{M+N} + (R - S_0) = V_{M+N} + \Delta_R \qquad [16.14a]$$

$$(A + L_{a+1}) - V_a = \cdots = L_{m\ 1} - V_m = \cdots = V_{M+N} + \Delta_R \qquad [16.51]$$

La intersección de $\overline{(A + L_E)V_{M+N}}$ y $\overline{RS_0}$ nos llevará a la determinación del punto Δ_R:

$$\overline{A + L_E}V_{M+N} \quad \text{y} \quad \overline{RS_0} \quad \Rightarrow \quad \Delta_R$$

Δ_R quedará a la derecha o a la izquierda del diagrama esquemas a) o b) según S_0/R sea mayor o menor que 1.

3. Se localiza Δ_E.

Para ello se utilizarán las siguientes ecuaciones:

$$A = (E + S_E) + (R - S_0) = \Delta_E + \Delta_R \qquad [16.12a]$$

$$V_a - L_{a+1} = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = V_{M+N} - L_E = E + S_E = \Delta_E \qquad [16.33]$$

que evidentemente se encontrará en el punto de intersección de las rectas $\overline{A\Delta_R}$ y $\overline{L_E V_{M+N}}$:

$$\overline{A\Delta_R} \quad \text{y} \quad \overline{L_E V_{M+N}} \quad \Rightarrow \quad \Delta_E$$

$\overline{A\Delta_R}$ divide al diagrama en dos partes, la superior (sector de enriquecimiento) y la inferior (sector de agotamiento).

Se construye un diagrama de distribución *y-x*, auxiliar, que permitirá encontrar condiciones de equilibrio.

4. A partir de V_{M+N}, se traza la recta de reparto que corresponda, lo que determinará la etapa de equilibrio $M + N$. Desde el punto de corte con la línea de refinado L_{M+N}, se traza la recta de operación hasta el punto Δ_R, que determinará V_{M+N-1}.

A partir de V_{M+N-1}, se traza la recta de reparto que corresponda, lo que determinará la etapa de equilibrio $M + N - 1$.

Se continúa hasta llegar a una recta de reparto que corte a la recta de operación que pasa por $A(x < x_A)$.

Esta recta de reparto representará la etapa de alimentación.

A partir de aquí se utilizará el punto Δ_E para el trazado de las sucesivas rectas de operación.

Continuándose hasta llegar a una concentración de soluto x sobre la línea de refinado tal que se verifique $x < x_R$.

En la Figura 16.28 se hace la representación gráfica, que considera los distintos pasos anteriores para la determinación del número de etapas de equilibrio necesarias para conseguir la separación en la operación de extracción líquido-líquido con reflujo.

En la Figura 16.29 se esquematiza la dirección y sentido de los flujos netos de materia correspondientes a los sectores de enriquecimiento Δ_E y agotamiento Δ_R correspondientes al caso dado en la Figura 16.28.

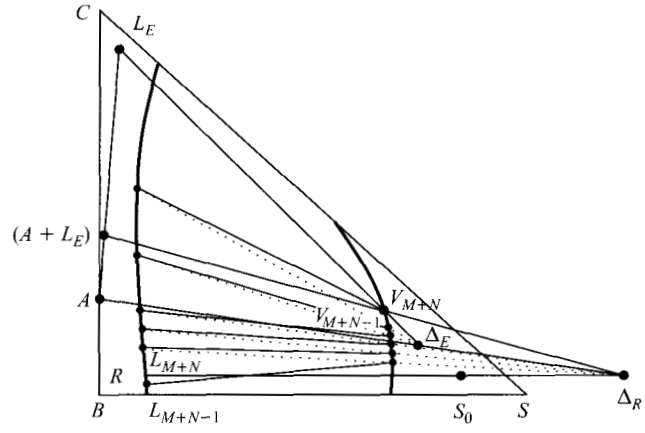


Figura 16.28. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular donde se indica el camino a seguir en la determinación del número de etapas teóricas necesarias para conseguir la separación en la operación de extracción líquido-líquido con reflujo ($S_0/R > 1$). Los puntos representativos y la forma de determinación de los correspondientes a los polos de agotamiento Δ_R y de enriquecimiento Δ_E se dan a continuación:

$$A\ S_0\ V_{M+N}\ L_E\ R$$

$$(A + L_E)$$

$$\overline{RS_0} \text{ y } \overline{(A + L_E)V_{M+N}} \Rightarrow \Delta_R$$

$$\overline{L_E V_{M+N}} \text{ y } \overline{A\Delta_R} \Rightarrow \Delta_E$$

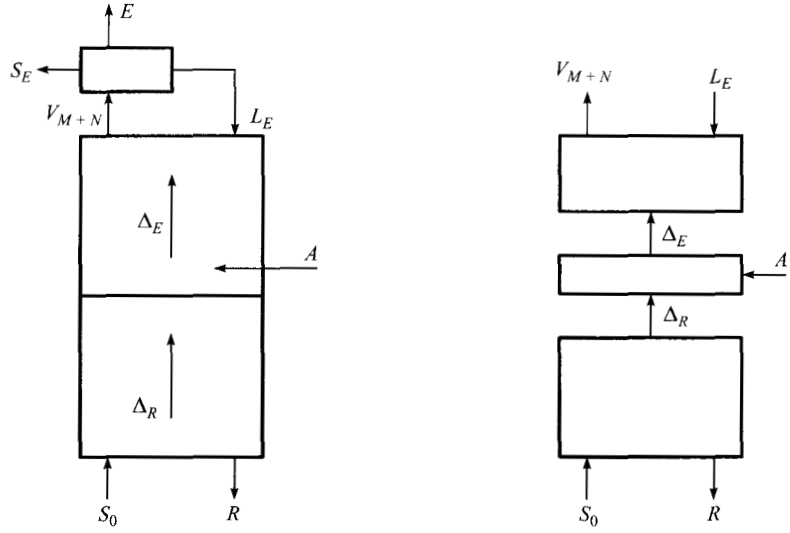


Figura 16.29. Representación gráfica esquematizada que da, de forma explícita, la dirección y el sentido de los flujos netos de materia correspondientes a los sectores de enriquecimiento, Δ_E y de agotamiento, Δ_R.

En la Figura 16.30 se da la representación gráfica donde se indica el camino a seguir en la determinación del número de etapas teóricas necesarias para conseguir la separación en la operación de extracción líquido-líquido con reflujo, donde los polos de enriquecimiento, Δ_E y agotamiento, Δ_R, ocupan posiciones a ambos lados del punto representativo de la alimentación.

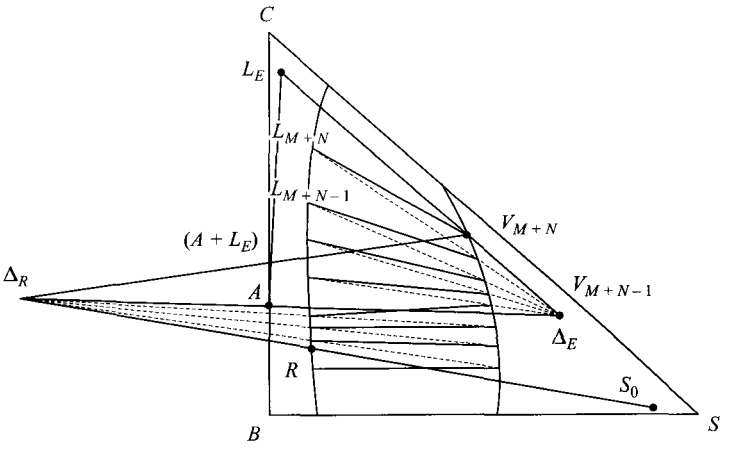


Figura 16.30. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular donde se indica el camino a seguir en la determinación del número de etapas teóricas necesarias para conseguir la separación en la operación de extracción líquido-líquido con reflujo ($S_0/R < 1$), donde los polos de enriquecimiento, Δ_E y agotamiento, Δ_R, ocupan posiciones a ambos lados del punto representativo de la alimentación. Los puntos representativos y la forma de determinación de los correspondientes a los polos de agotamiento, Δ_R y de enriquecimiento, Δ_E, se dan a continuación:

$$A\,S_0\,V_{M+N}\,L_E\,R$$

$$(A + L_E)$$

$$\overline{RS_0} \text{ y } \overline{(A + L_E)V_{M+N}} \Rightarrow \Delta_R$$

$$\overline{L_E V_{M+N}} \text{ y } \overline{A\Delta_R} \Rightarrow \Delta_E$$

En la Figura 16.31 se esquematiza la dirección y el sentido de los flujos netos de materia correspondientes a los sectores de enriquecimiento, Δ_E y de agotamiento, Δ_R, correspondientes al caso dado en la Figura 16.30.

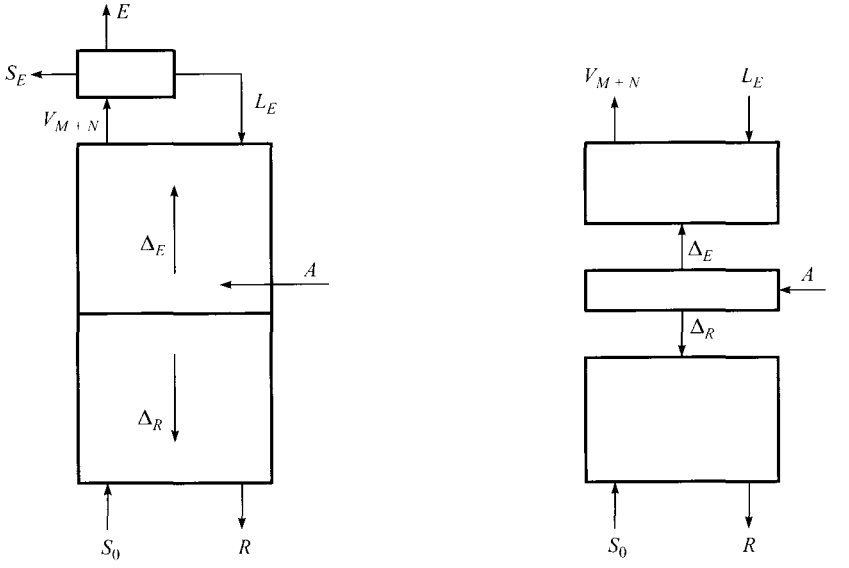


Figura 16.31. Representación gráfica esquematizada que da, de forma explícita, la dirección y el sentido de los flujos netos de materia correspondientes a los sectores de enriquecimiento, Δ_E y de agotamiento, Δ_R, correspondientes al caso representado en la Figura 16.30

En la Figura 16.32 se da la representación gráfica donde se indica el camino a seguir en la determinación del número de etapas teóricas necesarias para conseguir la separación en la operación de extracción líquido-líquido con reflujo, donde los polos de enriquecimiento, Δ_E y de agotamiento, Δ_R, ocupan posiciones a la izquierda del punto representativo de la alimentación.

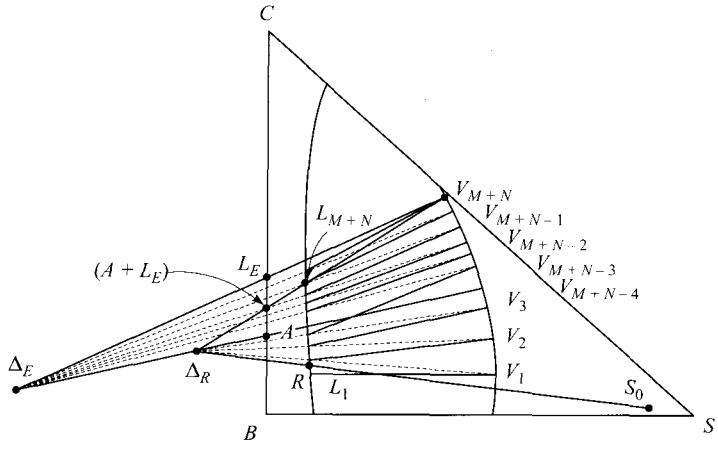


Figura 16.32. *Representación gráfica en diagrama triangular rectangular donde se indica el camino a seguir* en la determinación del número de etapas teóricas necesarias para conseguir la separación en la operación de extracción líquido-líquido con reflujo, donde los polos de enriquecimiento, Δ_E y de agotamiento, Δ_R, ocupan posiciones a la izquierda del punto representativo de la alimentación. Los puntos representativos y la forma de determinación de los correspondientes a los polos de enriquecimiento, Δ_E y de agotamiento, Δ_R, se dan a continuación:

$$A\,S_0\,V_{M+N}\,L_E\,R$$

$$(A + L_E)$$

$$\overline{RS_0} \text{ y } \overline{(A + L_E)V_{M+N}} \Rightarrow \Delta_R$$

$$\overline{L_E V_{M+N}} \text{ y } \overline{A\Delta_R} \Rightarrow \Delta_E$$

En la Figura 16.33 se esquematiza la dirección y el sentido de los flujos de materia correspondientes a los sectores de enriquecimiento, Δ_E y de agotamiento, Δ_R, correspondientes al caso dado en la Figura 16.32.

16.3.5.2. Diagrama de distribución *y-x*. Método de Varteressian-Fenske

Se opera de la forma siguiente:

1. Se traza la curva de equilibrio.
2. Se trazan las dos curvas de operación, de enriquecimiento y agotamiento.
3. Desde (y_{M+N}, x_{L_E}) se trazan todos los posibles escalones entre la curva de equilibrio y la curva de operación, sin sobrepasar x_R que se corresponderán con las etapas de equilibrio necesarias.

En la Figura 16.34, se da la representación gráfica en diagrama y frente a x de las líneas de equilibrio, de operación de enriquecimiento, de operación de agotamiento y de los escalones representativos de las etapas de equilibrio donde llevar a cabo la operación de extracción líquido-líquido con reflujo. La etapa a, corresponde a la de alimentación.

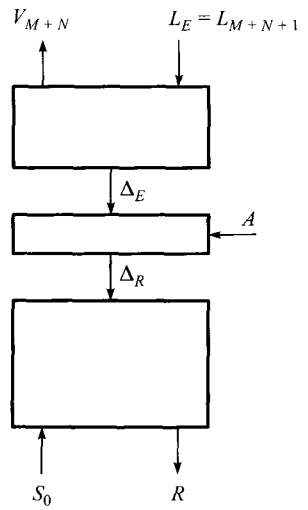


Figura 16.33. Representación gráfica esquematizada que da, de forma explícita, la dirección y el sentido de los flujos netos de materia correspondientes a los sectores de enriquecimiento, Δ_E y de agotamiento, Δ_R, correspondientes al caso representado en la Figura 16.32

$$\Delta_R = R - S_0 = (A + L_E) - V_{M+N}$$

$$\Delta_E = L_E - V_{M+N} = \Delta_R - A$$

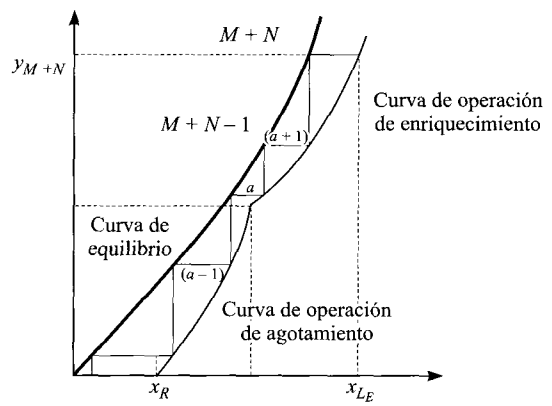


Figura 16.34. Representación gráfica en diagrama y frente a x de las líneas de equilibrio, de operación de enriquecimiento, de operación de agotamiento y de los escalones representativos de las etapas de equilibrio donde llevar a cabo la operación de extracción líquido-líquido en cascada de etapas con reflujo. La etapa *a*, corresponde a la de alimentación.

16.3.5.3. Diagrama de disolvente. Método de Maloney-Schubert

Se opera de la forma siguiente:

En diagramas (H, h) frente a (y', x'), e y' frente a x' se representan las líneas de equilibrio y de operación tanto de enriquecimiento como de agotamiento.

Teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones de balance de materia:

$$A' + S'_0 = (E' + S'_E) + R' = T' \quad \therefore \qquad [16.13]$$

$$\therefore \quad A' = (E' + S'_E) + (R' - S'_0) = \Delta'_E + \Delta'_R \tag{16.13a}$$

[16.16a] →
$$E'y'_E + S'_E y'_{S_E} = \Delta'_E y'_{\Delta_E} \quad \therefore \quad y'_{\Delta_E} = \frac{E'y'_E + S'_E y'_{S_E}}{E' + S'_E} \tag{16.123}$$

$$V'_a = (E' + S'_E) + L'_{a+1} = T'_E \quad \therefore \tag{16.34}$$

$$\therefore \quad V'_a = \Delta'_E + L'_{a+1} = T'_E \tag{16.34a}$$

$$V'_a - L'_{a+1} = \cdots = V'_n - L'_{n+1} = \cdots = V'_{M+N} - L'_E = E' + S'_E = \Delta'_E \tag{16.35}$$

$$V'_a = (E' + S'_E) + L'_{a+1} = T'_E \quad \therefore \tag{16.34}$$

$$\therefore \quad V'_a = \Delta'_E + L'_{a+1} = T'_E \tag{16.34a}$$

$$V'_a y'_a - L'_{a+1} x'_{a+1} = \cdots = V'_n - L'_{n+1} = \cdots = V'_{M+N} y'_{M+N} - L'_E y'_E =$$

$$= E'y'_E + S'_E y'_{S_E} = \Delta'_E y'_{\Delta_E} \tag{16.37}$$

$$\therefore \quad y'_{\Delta_E} = \frac{E'y'_E + S'_E y'_{S_E}}{E' + S'_E} = \frac{V'_{M+N} y'_{M+N} - L'_E x'_E}{V'_{M+N} - L'_E} \tag{16.43}$$

Ecuación que permite encontrar el valor de la abscisa del polo de enriquecimiento, $y'_{\Delta E}$

$$V'_a H_a - L'_{a+1} h_{a+1} = \cdots = V'_n H_n - L'_{n+1} h_{n+1} = \cdots =$$

$$= V'_{M+N} H_{M+N} - L'_E h_E = E'H_E + S'_E H_{S_E} = \Delta'_E M_E \tag{16.41}$$

$$M_E = \frac{E'H_E + S'_E H_{S_E}}{E' + S'_E} = \frac{V'_{M+N} H_{M+N} - L'_E h_E}{V'_{M+N} - L'_E} \tag{16.45}$$

Ecuación que permite encontrar la ordenada del polo de enriquecimiento, M_E

$$R'x'_R - S'_0 y'_{S_0} = \Delta'_R x'_{\Delta_R} = (R' - S'_0) x'_{\Delta R} \tag{16.57}$$

$$\therefore \quad x'_{\Delta R} = \frac{R'x'_R - S'_0 y'_{S_0}}{R' - S'_0} \tag{16.61}$$

Ecuación que permite encontrar la abscisa del polo de agotamiento, $x'_{\Delta R}$

$$R'h_R - S'_0 H_{S_0} = \Delta'_R M_R \quad \therefore \quad M_R = \frac{R'h_R - S'_0 H_{S_0}}{R' - S'_0} \tag{16.63}$$

Ecuación que permite encontrar la ordenada del polo de agotamiento, M_R

De [16.23]:

$$S'_E = V'_{M+N} \sum_i^c \left(\frac{s'_{E_i}}{v'_{i,M+N}} \right) y'_{M+N} = (1 - k) V'_{M+N}$$

Donde:

$$k = \sum \left(\frac{e'_i + l'_{E_i}}{v'_{M+N}} \right) y'_{M+N}$$

Teniéndose los siguientes puntos representativos:

Polo de enriquecimiento (M_E, y'_{Δ_E}).
Polo de agotamiento (M_R, x'_{Δ_R}).

Un balance de componente transferible que implique el caudal neto del mismo en el sector de enriquecimiento sobre base libre de disolvente:

$$\left.\begin{aligned} V'_n y'_n - L'_{n+1} x'_{n+1} &= \Delta'_E y'_{\Delta E} \quad [16.38a] \\ V'_n &= \Delta'_E + L'_{n+1} \quad [16.35] \end{aligned}\right\} L'_{n+1}(y'_n - x'_{n+1}) = \Delta'_E(y'_{\Delta E} - y'_n)$$

$$\therefore \quad \frac{L'_{n+1}}{\Delta'_E} = \frac{y'_{\Delta E} - y'_n}{y'_n - x'_{n+1}} \qquad [16.44]$$

Análogamente para el disolvente:

$$\left.\begin{aligned} V'_n H_n - L'_{n+1} h_{n+1} &= \Delta'_E M_E \quad [16.41] \\ V'_n &= \Delta'_E + L'_{n+1} \quad [16.35] \end{aligned}\right\} L'_{n+1}(H_n - h_{n+1}) = \Delta'_E(M_E - H_n)$$

$$\therefore \quad \frac{L'_{n+1}}{\Delta'_E} = \frac{M_E - H_n}{H_n - h_{n+1}} \qquad [16.46]$$

Teniendo en cuenta las Ecuaciones [16.44] y [16.46], e igualando sus segundos miembros se llega a la siguiente ecuación:

$$\left.\begin{aligned} &[16.44] \\ &[16.46] \end{aligned}\right\} \rightarrow \frac{M_E - H_n}{y'_{\Delta E} - y'_n} = \frac{H_n - h_{n+1}}{y'_n - x'_{n+1}} \qquad [16.124]$$

Expresión representativa de la ecuación de la recta que pasa por los puntos:

$$(h_{n+1}, x'_{n+1}),\ (H_n, y'_n)\ y\ (M_E, y'_{\Delta_E})$$

Es la recta operativa de enriquecimiento que permite relacionar las composiciones de las corrientes entre dos etapas de equilibrio consecutivas dentro del sector de enriquecimiento.

Análogamente:

$$\left.\begin{aligned} \frac{L'_{m+1}}{\Delta'_R} &= \frac{M_R - H_m}{h_{m+1} - H_m} \quad [16.64] \\ \frac{L'_{m+1}}{\Delta'_R} &= \frac{x'_{\Delta_R} - y'_m}{x'_{m+1} - y'_m} \quad [16.62] \end{aligned}\right\} \rightarrow \frac{M_R - H_m}{x'_{\Delta R} - y'_m} = \frac{h_{m+1} - H_m}{x'_{m+1} - y'_m} \qquad [16.125]$$

Expresión representativa de la ecuación de la recta que pasa por los puntos:

$$(h_{m+1}, x'_{m+1}),\ (H_m, y'_m)\ y\ (M_R, x'_{\Delta R})$$

Es la recta operativa de agotamiento, que permite relacionar las composiciones de las corrientes entre dos etapas de equilibrio consecutivas dentro del sector de agotamiento.

Teniendo en cuenta la Ecuación [16.13a]:

$$A' = (E' + S'_E) + (R' - S'_0) = \Delta'_E + \Delta'_R \qquad [16.13a]$$

Expresión que nos indica, sobre base libre de disolvente, que la corriente de alimentación se escinde en las dos corrientes netas circulantes por los dos sectores de enriquecimiento, Δ'_E y de agotamiento, Δ'_R.

Gráficamente se puede expresar de la forma:

$$(M_E, y'_{\Delta'_E}) + (M_R, x'_{\Delta'_R}) = (h_A, x'_A)$$

En efecto:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\Delta'_R}{\Delta'_E} = \dfrac{M_E - h_A}{h_A - M_R} \quad [16.20] \\ \dfrac{\Delta'_R}{\Delta'_E} = \dfrac{y'_{\Delta_E} - x'_A}{x'_A - x'_{\Delta R}} \quad [16.19] \end{array}\right\} \rightarrow \frac{M_E - h_A}{y'_{\Delta E} - x'_A} = \frac{h_A - M_R}{x'_A - x'_{\Delta_R}} \qquad [16.126]$$

Expresión representativa de la ecuación de la recta que pasa por los puntos:

$$(M_E, y'_{\Delta_E}),\ (h_A, x'_A)\ y\ (M_R, x'_{\Delta R})$$

Recta también llamada polar, que separa la región del plano de representación correspondiente al sector de enriquecimiento de la del sector de agotamiento.

En la Figura 16.35 se representa gráficamente en diagrama (H, h) frente a (y', x'), las líneas de equilibrio de extracto y de refinado; los polos de enriquecimiento y de agotamiento y el punto representativo del alimento. También se indica la forma en que se llevaría a cabo la determinación del número de etapas teóricas en el caso de la operación de separación por extracción líquido-líquido en cascada de etapas de equilibrio, con reflujo.

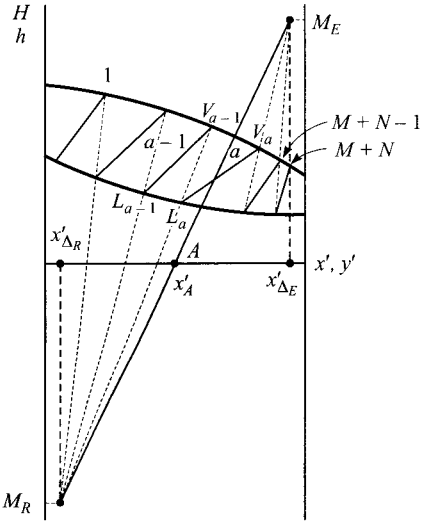


Figura 16.35. Representación en diagrama (H, h) frente a (y', x') de las líneas de equilibrio de extracto y de refinado, de la recta polar, y de los polos de enriquecimiento (M_E, x'_{Δ_E}), de agotamiento (M_R, x'_{Δ_R}) y del alimento (0, x'_A). El trazado de las etapas teóricas se lleva a cabo con el auxilio del diagrama de distribución y' frente a x'.

Teniendo en cuenta la Ecuación [16.46], se puede llegar fácilmente a la expresión que da la razón de reflujo L'_E/V'_{M+N}.

$$\frac{L'_{n+1}}{\Delta'_E} = \frac{M_E - H_n}{H_n - h_{n+1}} \quad [16.46] \quad \therefore \quad \frac{L'_E}{V'_{M+N} - L'_E} = \frac{M_E - H_{M+N}}{H_{M+N} - h_E} \rightarrow \frac{L'_E}{V'_{M+N}} = \frac{M_E - H_{M+N}}{M_E - h_E} \quad [16.127]$$

En la Figura 16.36 se representa en el diagrama de distribución, y' frente a x', las líneas de equilibrio, de operación de enriquecimiento y de operación de agotamiento, así como también la escalera con los escalones representativos de las correspondientes etapas teóricas donde llevar a cabo la operación de separación por extracción con reflujo.

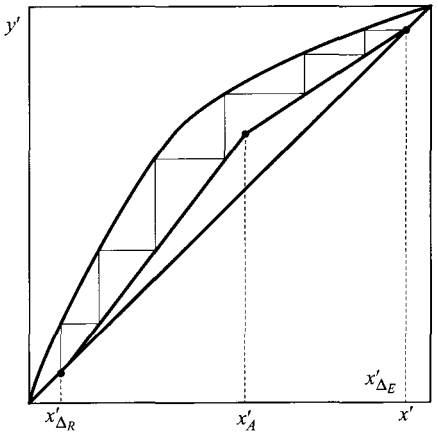


Figura 16.36. Representación gráfica en el diagrama de distribución, sobre base libre de disolvente, y' frente a x', de las líneas de equilibrio, de operación de enriquecimiento y de operación de agotamiento, así como de la escalera, con el número de escalones representativos de las correspondientes etapas de equilibrio donde llevar a cabo la operación de extracción líquido-líquido con reflujo.

Si la unidad de concentración elimina totalmente el disolvente $k = 1$:

[16.23a]: $$E' + L'_E = kV'_{M+N} = V'_{M+N}$$

$$\frac{L'_E}{V'_{M+N}} = \frac{L'_E}{E' + L'_E} = \frac{L'_E/E'}{1 + L'_E/E'} \quad \therefore \quad \frac{L'_E}{E'} = \frac{L'_E/V'_{M+N}}{1 - L'_E/V'_{M+N}} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{L'_E}{E'} = \frac{L_E}{E} = \frac{M_E - H_{M+N}}{H_{M+N} - h_E} \quad [16.128]$$

Expresión de la relación de reflujo externa $\dfrac{L'_E}{E'} = \dfrac{L_E}{E}$

Procedimiento analítico

Para un número de etapas elevado se puede utilizar un procedimiento analítico. Se inicia mediante el trazado del número de etapas de equilibrio en el diagrama de distribución hasta que se pueda y se continúa de la forma siguiente.

Recordando la Ecuación [16.49], aplicable al sector de enriquecimiento:

$$\frac{v_{ia}}{e_i + s_{E_i}} = (1 + A_{i,M+1} + A_{i,M+1}A_{i,M+2} + A_{i,M+1}A_{i,M+2}A_{i,M+3} + \cdots +$$

$$+ A_{i,M+1}A_{i,M+2}\cdots A_{i,M+N}) + (A_{i,M+1}A_{i,M+2}\cdots A_{i,M+N-1})\frac{e_i}{e_i + s_{E_i}} =$$

$$= \phi_{M+1,M+N}(A_i) + A_{i_E}\pi_{M+1,M+N}(A_i)\frac{e_i}{e_i + s_{E_i}} \qquad [16.49]$$

$$\frac{v_{M+N}}{e + s_E} = \frac{V_n y_n}{Ey_E + S_E y_{S_E}} = \phi_{M+n,M+N}(A) + A_E\pi_{M+n,M+N}(A)\frac{Ey_E}{Ey_E + S_E y_{S_E}} =$$

$$= \frac{A^{N-n+1}}{A-1} + \frac{L_E}{E}A^{N-n}\frac{Ey_E}{Ey_E + S_E y_{S_E}} \qquad [16.129]$$

Expresión matemática que es función del factor de absorción modificado A, del número total de etapas del sector de enriquecimiento, N y de la etapa genérica n.

Análogamente, recordando la Ecuación [16.67], aplicable al sector de agotamiento:

[16.67]: $$\frac{a_i + l_{i,a+1}}{r_i - s_{0,i}} = (1 + S_{i,M} + S_{i,M}S_{i,M-1} + S_{i,M}S_{i,M-1}S_{i,M-2} + \cdots +$$

$$+ S_{i,M}S_{i,M-1}\cdots S_{i,2}) + (S_{i,M}S_{i,M-1}\cdots S_{i,A})\frac{r_i}{r_i - s_{0,i}} = \phi_{M-2}(S_i) + \pi_{M,1}(S_i)\frac{r_i}{r_i - s_{0,i}} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{a + l_{a+1}}{r - s_0} = \frac{Ax_A + L_{a+1}x_{a+1}}{Rx_R - S_0 y_{S_0}} = \phi_{m,2}(S) + \pi_{m,1}(S)\frac{Rx_R}{Rx_R - S_0 y_{S_0}} =$$

$$= \frac{S^m - 1}{S - 1} + S^m\frac{Rx_R}{Rx_R - S_0 y_{S_0}} \qquad [16.130]$$

Expresión matemática que es función del factor de absorción modificado S, y de la etapa genérica del sector de agotamiento, m.

Como magnitudes desconocidas tendremos N y m. Las Ecuaciones [16.129] y [16.130] nos conducirán a los valores de N y M ya que $M = (M - m) + m$, y en la construcción gráfica realizada podremos conocer n y $(M - m)$.

16.3.5.4. Razones de reflujo mínima, total y óptima

La cascada de etapas de equilibrio para llevar a cabo la operación de separación por extracción líquido-líquido con reflujo del extracto concentrado deberá operar con una razón de reflujo externa óptima, que, evidentemente, estará comprendida entre las razones de reflujo mínima y máxima o total.

— Razón de reflujo mínima: Número infinito de etapas. Se operará como en destilación. Método de Ponchon y Savarit.

— Razón de reflujo total: $E = R = A = 0$; $S_0 = S_E \Rightarrow$ número mínimo de etapas. Se operará como en destilación. Método de Ponchon y Savarit.

Los polos (M_E, y'_{Δ_E}) y (M_R, x'_{Δ_R}) se desplazan al infinito, como puede observarse de las Ecuaciones [16.45] y [16.63].

$$M_E = \frac{E'H_E + S'_E H_{S_E}}{E' + S'_E} = \frac{V'_{M+N}H_{M+N} - L'_E h_E}{V'_{M+N} - L'_E} \qquad [16.45]$$

$$M_R = \frac{R'h_R - S'_0 H_{S_0}}{R' - S'_0} \qquad [16.63]$$

Las rectas de operación se hacen verticales.

— Razón de reflujo óptima: Mediante un balance económico, que tiene en cuenta los costes unitarios fijos, de operación y totales.

16.3.6. Ejemplos

EJEMPLO 16.4.

300 kg/h de una disolución acuosa de ácido acético al 40%, se extraen en contracorriente con éter isopropílico para reducir la concentración del ácido en el producto refinado al 6% en peso sobre base libre de disolvente. Calcúlese:

a) El caudal mínimo de disolvente a emplear.

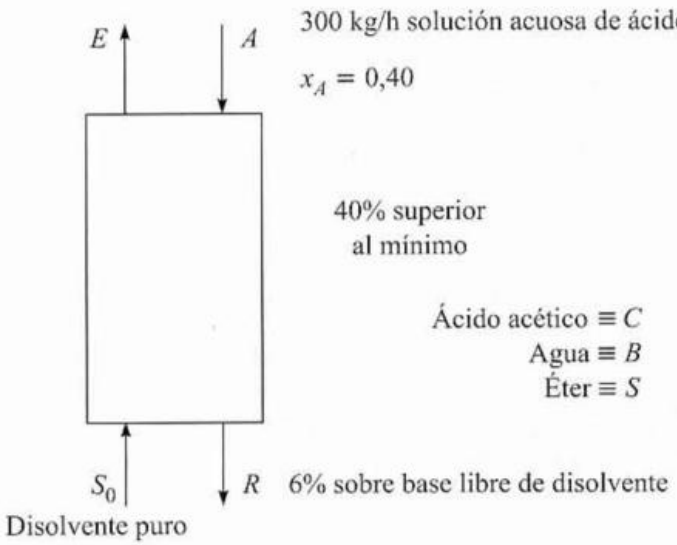
b) El número de etapas teóricas si la cantidad de éter isopropílico empleado es 40% superior al mínimo.

c) Los caudales de extracto y de refinado.

Las composiciones extremas de rectas de reparto para este sistema a 20 °C en % en peso, se dan en la tabla que se adjunta:

Fase refinado (% en peso)			Fase extracto (% en peso)		
C Ácido acético	*B* Agua	*S* Éter	*C* Ácido acético	*B* Agua	*S* Éter
0,69	98,1	1,2	0,18	0,5	99,3
1,41	97,1	1,5	0,37	0,7	98,9
2,89	95,5	1,6	0,79	0,8	98,4
6,42	91,7	1,9	1,93	1,0	97,1
13,20	84,4	2,3	4,82	1,9	93,3
25,50	71,1	3,4	11,40	3,9	84,7
36,70	58,9	4,4	21,60	6,9	71,5
44,30	45,1	10,6	31,10	10,8	58,1
46,40	37,1	16,5	36,20	15,1	48,7

Solución:



A partir de los datos de equilibrio entre fases dadas, se calculan los valores de las concentraciones x, x_S, y, y_S que se dan en la siguiente tabla:

Punto de refinado		Punto de extracto	
x	x_S	y	y_S
0,0069	0,012	0,0018	0,993
0,0141	0,015	0,0037	0,989
0,0289	0,016	0,0079	0,984
0,0642	0,019	0,0193	0,971
0,1320	0,023	0,0482	0,933
0,255	0,034	0,114	0,847
0,367	0,044	0,216	0,715
0,443	0,106	0,311	0,581
0,464	0,165	0,362	0,487

Se representan los datos de equilibrio en un diagrama triangular rectangular (Figura 1):

a) Se representan los puntos:

— $A(x_A = 0{,}40,\ 0{,}0)$.

— $S(y_S = 1{,}0,\ x_S = 0{,}0)$.

— $R'(x_{R'} = 0{,}06,\ \ 0{,}0) \rightarrow R$: Intersección de $\overline{SR'}$ con línea de refinado. Resultando: $R(x_R = 0{,}059,\ 0{,}0175)$.

— $\Delta_{mín}$: Prolongando las líneas de reparto y escogiendo la más cercana, sobre $\overline{RS}$.

— La intersección de $\overline{A\Delta_{mín}}$ con la línea de extracto nos da $E_{mín}$.

— $E_{mín}(y_{Emín} = 0{,}24$, sobre la línea de extracto).

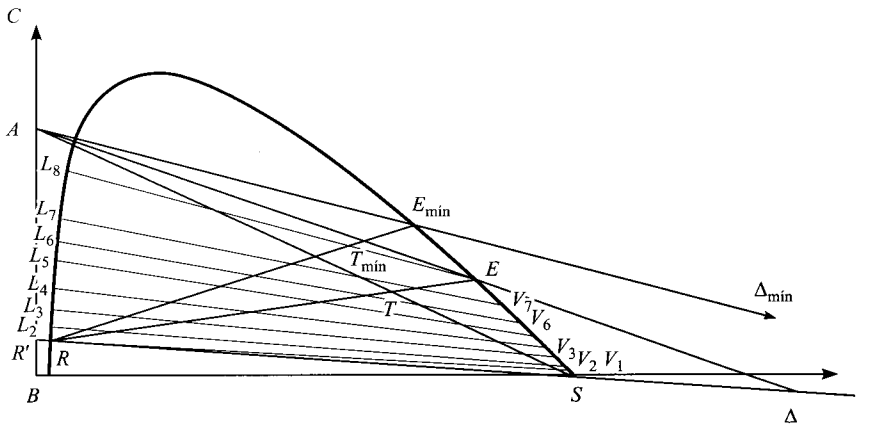


Figura 1. Representación en diagrama triangular rectangular de las líneas binodal, de equilibrio, de operación y de mezclas, así como también de los puntos representativos de alimentación *A*, de extractos *E* y $E_{mín}$, de caudales netos Δ y $\Delta_{mín}$ y de las correspondientes a cada una de la etapas de equilibrio.

— La intersección $\overline{E_{mín}R}$ y $\overline{AS}$ nos da $T_{mín}$.

— $T_{mín}(z_{mín} = 0{,}194$, sobre $\overline{AS}$ y $\overline{E_{min}R})$.

Balance de componente *C*:

$$Ax_A + \cancel{S_{mín}}^{0}y_S = (A + S_{mín})z_{mín} = (300 + S_{mín})(0{,}194) =$$
$$= (300)(0{,}4) \quad \therefore \quad S_{min} = 318{,}55 \text{ kg de disolvente(éter)/h}$$

b)

$$S_{mín} + 0{,}40S_{mín} = 1{,}40S_{mín} =$$
$$= (1{,}40)(318{,}5) = 446 \text{ kg/h de disolvente a emplear}$$

Posición de *T*:

$$Ax_A + \cancel{Sy_S}^{0} = (A + S)z_T \quad \therefore \quad (300)(0{,}40) = (300 + 446)z_T$$
$$z_T = 0{,}16$$
$$T(z_T = 0{,}16 \text{ sobre } \overline{AS})$$

Uniendo *R* con *T* y prolongando → *E*, punto de intersección de con la línea de extracto:

$$E(y_E = 0{,}185, \text{ sobre la línea de extracto})$$

Posición de Δ:

Intersección de $\overline{AE}$ con $\overline{RS}$ ⇒ Δ

Construcción gráfica:

— Por *R* se traza la recta de equilibrio obteniéndose V_1.

— Por Δ se traza la recta $\overline{\Delta V_1}$ que corta a la línea de refinado en L_2.

— Por L_2 se traza la recta de equilibrio, obteniéndose V_2.

.....

— Por Δ se traza la recta $\overline{\Delta V_7}$ que corta a la línea de refinado en L_8.
— Por L_8 se traza la recta de equilibrio, obteniéndose E.

Se obtienen 8 etapas teóricas de composiciones respectivas:

$$y_1 = 0{,}01; \quad y_2 = 0{,}02; \quad y_3 = 0{,}031; \quad y_4 = 0{,}05; \quad y_5 = 0{,}07;$$
$$x_1 = 0{,}059; \quad x_2 = 0{,}025; \quad x_3 = 0{,}10; \quad x_4 = 0{,}115; \quad x_5 = 0{,}175;$$
$$y_6 = 0{,}09; \quad y_7 = 0{,}115; \quad y_8 = 0{,}185$$
$$x_6 = 0{,}22; \quad x_7 = 0{,}255; \quad x_8 = 0{,}332$$

c) Apliquemos las ecuaciones siguientes:

$$E = T\frac{z - x_R}{y_a - x_R} = (300 + 446)\frac{(0{,}160) - (0{,}059)}{(0{,}185) - (0{,}059)} = 598 \text{ kg/h}$$

$$A + S = T = R + E \quad \therefore \quad R = T - E = 746 - 598 = 148 \text{ kg/h}$$

En la Figura 2 se ha representado el diagrama de distribución:

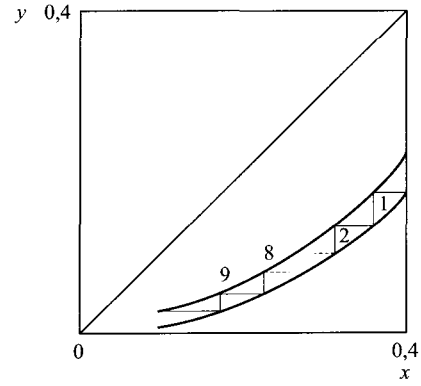


Figura 2. Representación gráfica en diagrama de distribución, *y* frente a *x*, de las curvas de equilibrio y de operación, así como de la escalera indicativa del número de etapas de equilibrio, construida entre ambas.

— Curva de equilibrio (leídos de la curva binodal):

x: 0,445; 0,332; 0,255; 0,22; 0,175; 0,10; 0,06

y: 0,31; 0,185; 0,115; 0,09; 0,07; 0,031; 0,01

— Curva de operación (a partir de los valores leídos en el diagrama triangular, de las intersecciones con la curva binodal de una serie de rectas trazadas desde el polo Δ:

x: 0,40; 0,30; 0,25; 0,20; 0,15; 0,10; 0,05

y: 0,20; 0,118; 0,087; 0,06; 0,038; 0,020; 0,004

Desde $x_A = 0{,}4$ hasta $x_R = 0{,}059$, entre la línea de equilibrio y la línea de operación, se trazan los escalones, como se indica.

Número de etapas teóricas: 9,5.

En la Figura 3 se ha representado el diagrama de disolvente.

— Línea de equilibrio:

$$\text{Capa acuosa} \begin{cases} h[\text{kg de disolvente/(kg ácido acético + kg agua)}] \\ x'[\text{kg ácido acético/(kg ácido acético + kg agua)}] \end{cases}$$

h: 0,40; 0,015; 0,016; 0,019; 0,024; 0,035; 0,046; 0,118; 0,19

x': 0,006; 0,014; 0,030; 0,065; 0,135; 0,264; 0,384; 0,519; 0,555

$$\text{Capa etérea} \begin{cases} H[\text{kg de disolvente/(kg ácido acético + kg agua)}] \\ y'[\text{kg ácido acético/(kg ácido acético + kg agua)}] \end{cases}$$

H: 146,03; 92,43; 61,88; 33,14; 13,88; 5,35; 2,50; 1,38; 0,950

y': 0,264; 0,345; 0,497; 0,658; 0,717; 0,745; 0,757; 0,742; 0,705

Se representan:

$$A(0{,}0,\ 0{,}4)$$

$$R(x'_R = x_{R'} = 0{,}059, \text{ que interpreta a la línea de refinado en } R)$$

$$S(H_S = \infty, \text{ para cualquier } x', y')$$

$$E(y'_E = 0{,}75, \text{ que intercepta a la línea de extracto en } E)$$

Nota:

y'_E se obtiene proyectando con centro en S, E sobre el eje de ordenadas en el diagrama triangular rectangular. Resulta así $y'_E = 0{,}75$.

Determinación de Δ:

Intersección de la vertical que pasa por R con la recta $\overline{EA}$.

Contrucción gráfica:

— Por R se traza la línea de equilibrio que determina V_1.

— Se traza la recta $\overline{\Delta V_1}$ que intercepta a la línea de refinado en L_2.

— Por L_2 se traza la línea de equilibrio que determina V_2.

.....

— Se traza la recta $\overline{\Delta V_8}$ que intercepta a la línea de refinado en L_9.

— Por L_9 se traza la línea de equilibrio que determina $V_9 > E$.

Se obtienen 8 etapas teóricas.

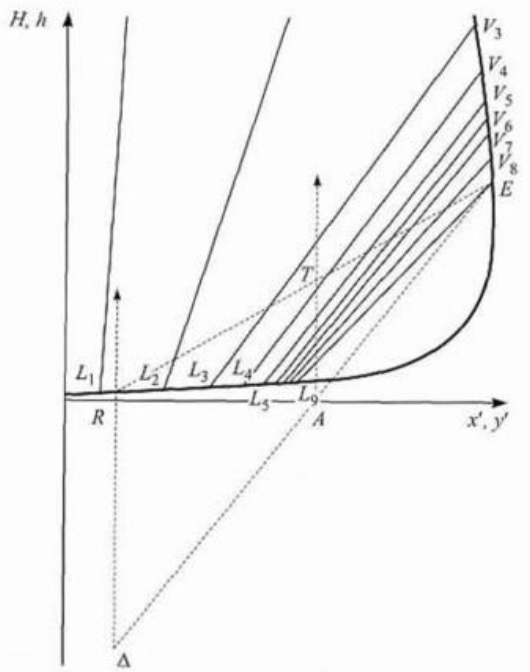


Figura 3. Representación gráfica en diagrama de disolvente de las líneas binodal, de equilibrio, de operación y de mezclas, así como también de los puntos representativos del alimento *A*, del extracto *E*, del residuo *R*, de la mezcla *T*, y de los extremos correspondientes a las distintas etapas de equilibrio.

EJEMPLO 16.5.

1000 kg/h de una disolución de nicotina en agua, conteniendo 1% de nicotina se extrae en contracorriente con keroseno a 20 °C hasta reducir el contenido de nicotina a 0,1%. Determinar:

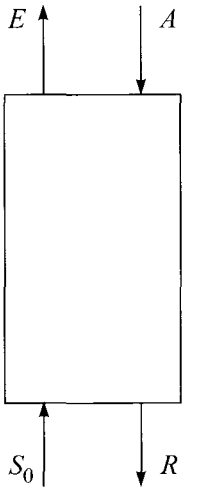
a) Caudal mínimo de keroseno.

b) Número de etapas teóricas si se utiliza un caudal de 1150 kg/h de keroseno.

Datos de equilibrio:

$\frac{\text{kg nicotina}}{\text{kg agua}}$	0,000000	0,001011	0,002460	0,005020	0,007510	0,009980	0,020400
$\frac{\text{kg nicotina}}{\text{kg keroseno}}$	0,000000	0,000807	0,001961	0,004560	0,006860	0,009130	0,018700

Solución:



$A = 1000$ kg/h
$x_A = 1\%$ nicotina
$x_R = 0{,}1\%$
$S_0 = 1150$ kg/h

B y S insolubles:
Diagrama:
Y = kg nicotina/kg keroseno
X = kg nicotina/kg agua

$$B = 1000(1 - 0{,}001) = 1000 \cdot 0{,}99 = 990 \text{ kg agua/h}$$

$$X_A = \frac{1}{100 - 1} = 0{,}0101 \text{ kg nicotina/kg agua}$$

Balance de componente:

$$BX_A - SY_M = BX_R - SY_{S_0} \quad \therefore \quad \frac{B}{S} = \frac{Y_M - Y_{S_0}}{X_A - X_R}$$

$$X_R = \frac{0{,}1}{100 - 0{,}1} = 0{,}001001 \text{ kg nicotina/kg agua}$$

En la Figura 1 se representa en diagrama Y frente a X, las líneas de equilibrio, de operación de pendiente máxima $(B/S)_{máx}$ y de operación real, así como también el número de etapas teóricas necesarias para la realización de la operación de extracción.

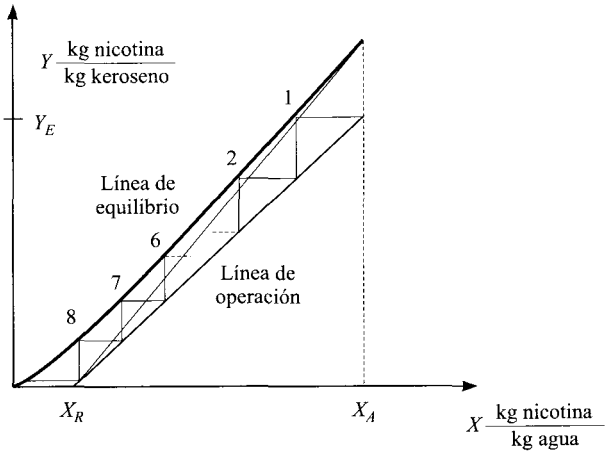


Figura 1. Representación gráfica en diagrama Y frente a X de las líneas de equilibrio y de operación así como de los escalones representativos de las etapas de equilibrio, construidos entre ambas líneas.

a)

$$\left.\frac{B}{S}\right|_{\text{máx}} = \frac{0{,}0093 - 0}{0{,}0101 - 0{,}001001} = 1{,}021$$

$$S_{\text{mín}} = \frac{B}{(B/S)_{\text{máx}}} = \frac{990}{1{,}021} = 909 \text{ kg keroseno/h}$$

b)

$$\frac{B}{S} = \frac{990}{1.150} = 0{,}860 = \text{Pendiente de la línea de operación que pasa por } (X_R,\ Y_{S_0} = 0)$$

Número de etapas teóricas: 8.

EJEMPLO 16.6.

1000 kg/h de una disolución que contiene 50% de etil benceno y 50% de estireno, se trata de separar a 25 °C en productos que contienen 10% y 90% de estireno respectivamente, con dietilenglicol como disolvente. Determínese:

a) El número mínimo de etapas teóricas.

b) La razón mínima de reflujo de extracto.

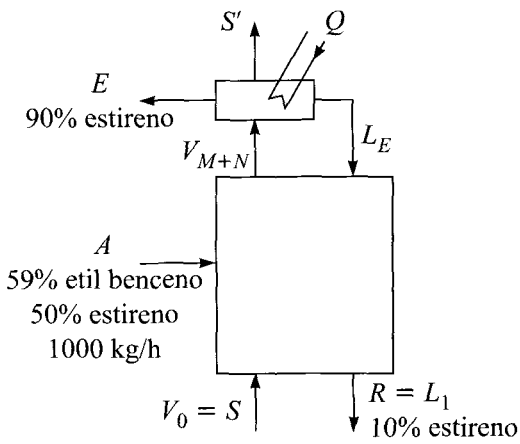
c) El número de etapas teóricas para una razón de reflujo 1,5 veces la mínima. Los datos de equilibrio se dan a continuación:

Disoluciones ricas en hidrocarburos		Disoluciones ricas en disolvente	
kg estireno / kg hidrocarburo (x')	kg glicol / kg hidrocarburo (h)	kg estireno / kg hidrocarburo (y')	kg glicol / kg hidrocarburo (H)
0	0,00675	0	8,62
0,0870	0,00817	0,1429	7,71
0,288	0,00938	0,273	6,81
0,384	0,01010	0,386	6,04
0,458	0,01215	0,557	5,02
0,464	0,01215	0,565	4,95
0,561	0,01410	0,655	4,46
0,573	0,01405	0,674	4,37
0,781	0,01833	0,833	3,47
1,00	0,0256	1,00	2,69

Tómese:

Etil benceno $\equiv B$
Estireno $\equiv C$
Dietilenglicol $\equiv S$

Solución:



En la Figura 1 se hace la representación de la curva de equilibrio en diagrama de disolvente (Maloney-Schubert):

$$H,\ h \text{ frente a } y',\ x'$$

En la Figura 2 (auxiliar) se hace la representación de la curva de equilibrio en el diagrama y' frente a x'.

a) Número mínimo de etapas teóricas (líneas de operación verticales):

$$\left.\begin{array}{l} y'_{\Delta_E} = 0{,}9 \\ x'_{\Delta_R} = 0{,}1 \end{array}\right\} \text{ Número mínimo de etapas teóricas: } 10{,}5$$

b) Razón de reflujo de extracto mínima:

$$x'_A = 0{,}5$$

$$M_{E(\Delta_{E\text{mín}})} = 18{,}4 \text{ kg disolvente/kg mezcla en base libre de disolvente}$$

$$H_{M+N} \approx 3{,}1$$

$$h_E \approx 0$$

$$\left.\frac{L'_E}{E'}\right|_{\text{mín}} = \frac{M_E - H_{M+N}}{H_{M+N} - h_E} = \frac{18{,}4 - 3{,}1}{3{,}1 - 0} = 4{,}94$$

$$\left.\frac{L'_E}{V'_{M+N}}\right|_{\text{mín}} = \frac{M_E - H_{M+N}}{M_E - h_E} = \frac{18{,}4 - 3{,}1}{18{,}4 - 0} = 0{,}83$$

c) Número de etapas teóricas para $\frac{L'_E}{E'} = (1{,}5)\left(\frac{L'_E}{E'}\right)_{\text{mín}}$

$$\therefore \quad \frac{L'_E}{E'} = (1{,}5)(4{,}94) = 7{,}41 \text{ kg reflujo de extracto/kg extracto producto}$$

$$\frac{L'_E}{E'} = 7{,}41 = \frac{M_E - H_{M+N}}{H_{M+N} - h_E} = \frac{M_E - 3{,}1}{3{,}1 - 0} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad M_E = 26{,}07 \text{ kg disolvente/kg mezcla en base libre de disolvente}$$

Intersección $\overline{\Delta_E A}$ con la vertical por $x'_R = 0{,}1 \quad \Rightarrow$

$$\Rightarrow \quad M_{R(\Delta_R)} = -25{,}3 \text{ kg disolvente/kg mezcla en base libre de disolvente}$$

Número de etapas teóricas: 17.

En el diagrama de distribución y'-x'; se hace la representación de la línea de equilibrio y'-x', y la representación de la línea de operación.

Teniendo en cuenta los valores siguientes:

$$y'_{\Delta_E} = 0{,}9$$

$$x'_{\Delta_R} = 0{,}1$$

Se obtiene:

Número de etapas teóricas: 20,5.

Valores de las distintas corrientes:

$$\left.\begin{aligned} A' &= E' + R' \quad \therefore \quad 1000 = E' + R' \\ A'x'_A &= E'y'_E + R'x'_R \quad \therefore \quad (1000)(0{,}5) = E'(0{,}9) + R'(0{,}1) \end{aligned}\right\}$$

$$E' = 500 \text{ kg/h}$$

$$R' = 500 \text{ kg/h}$$

(base libre de disolvente)

$$\frac{L'_E}{E'} = 7{,}41 \quad \therefore \quad L'_E = (7{,}41)(500) = (3705 \text{ kg/h}$$

$$L_E = L'_E = 3705$$

(supuesto eliminado totalmente el disolvente)

$$V'_{M+N} = E' + L'_E = 500 + 3705 = 4.205 \text{ kg/h}$$

(base libre de disolvente)

$$S' = V'_{M+N} H_{M+N} = (4.205)(3{,}1) = 13\,035{,}5 \text{ kg/h}$$

(base libre de disolvente)

$$V_{M+N} = V'_{M+N} + S' = 4205 + 13\,035{,}5 = 17\,240{,}5 \text{ kg/h}$$

Extracto en $M + N$

$$R = R'(1 + h) = 500(1 + 0{,}0082) = 504 \text{ kg/h}$$

Refinado producto

$$S = S' + R'h = 13\,035{,}5 + (500)(0{,}0082) = 13\,039{,}6 \text{ kg/h}$$

Disolvente entrante

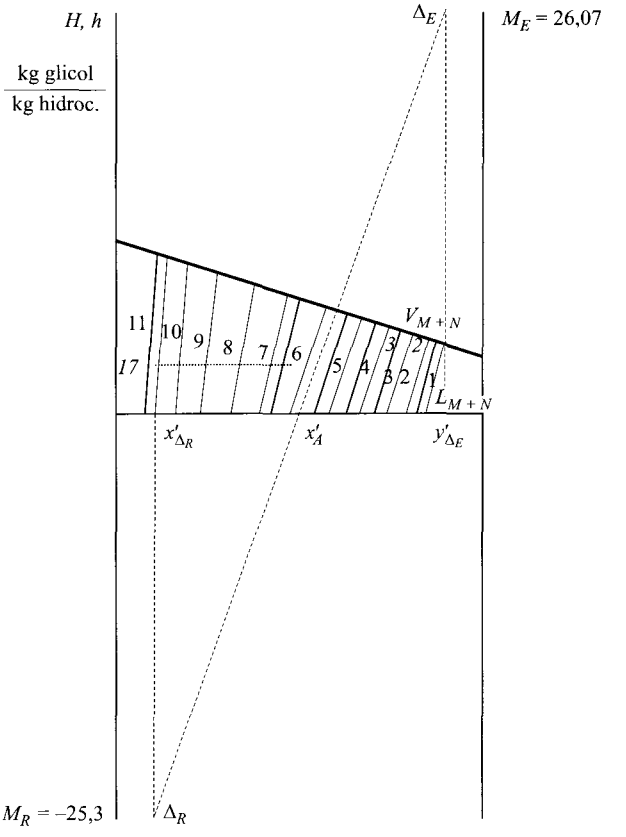


Figura 1. Representación gráfica en diagrama de disolvente de las líneas de equilibrio, de los polos de enriquecimiento y de agotamiento y de las etapas teóricas mínimas y reales.

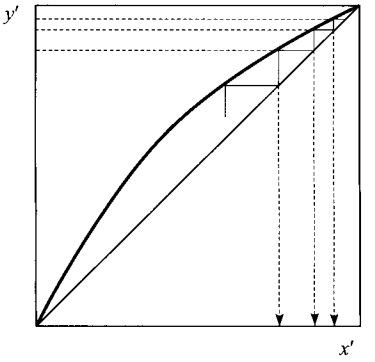


Figura 2. Representación gráfica y' frente a x' (auxiliar) de la línea de equilibrio.

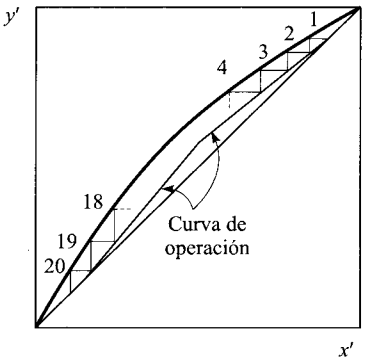


Figura 3. Representación gráfica en diagrama y' frente a x' de las líneas de equilibrio, de operación de enriquecimiento, de operación de agotamiento y de los escalones representativos de las etapas teóricas.

17 Lixiviación o extracción sólido-líquido

17.1. Separación de un solo componente de una mezcla sólida

17.2. Caso más general
- 17.2.1. Diagrama triangular rectangular
- 17.2.2. Diagrama de distribución

17.3. Caso particular
- 17.3.1. Diagrama triangular rectangular
- 17.3.2. Diagrama de distribución *y-x*

17.4. Caso general
- 17.4.1. Diagrama de sólido $H_B - y'$; $h_B - x''$
- 17.4.2. Diagrama de distribución $y'' - x''$

17.5. Caso particular
- 17.5.1. Diagrama de sólido $H_B - y''$, $h_B - x''$
- 17.5.2. Diagrama de distribución $y'' - x''$

17.6. Caso de solubilidad limitada de soluto
- 17.6.1. Diagrama triangular rectangular. Diagrama distribución
- 17.6.2. Diagrama de sólido $H_B - y''$, $h_B - x''$
- 17.6.3. Diagrama de distribución $y'' = x''$

17.7. Lixiviación en varias etapas de equilibrio en serie con porciones distintas del mismo disolvente
- 17.7.1. Diagrama triangular rectangular
- 17.7.2. Diagrama de distribución $y - x$
- 17.7.3. Diagrama de sólido $H_B - y''$; $h_B - x''$
- 17.7.4. Diagrama de distribución sobre base libre de sólido $y'' - x''$

17.8. Método gráfico-analítico
- 17.8.1. Caso particular: Sólido inerte B y disolvente *S*, totalmente insolubles. Razón:

$$\rho = \text{Disolución separada/Disolución retenida} = \text{Constante}$$

17.9. *Lixiviación con enriquecimiento en contracorriente*
- 17.9.1. Variables de diseño
- 17.9.2. Diagrama triangular rectangular
- 17.9.3. Diagrama de distribución $y - x$
- 17.9.4. Diagrama de sólido
- 17.9.5. Diagrama de distribución $y'' - x''$
- 17.9.6. Método gráfico-analítico
- 17.9.7. Sólido inerte *B* y disolvente *S*, totalmente insolubles. Razón:

$$\rho = \text{Disolución separada/Disolución retenida} = \text{Constante}$$

Método analítico

17.10. Ejemplos

17.1. Separación de un solo componente de una mezcla sólida

Los datos de equilibrio para la lixiviación de:

— *B*: Mezcla de sólido inerte, insoluble o poco soluble en
— *C*: Un soluto, sólido o líquido, mediante
— *S*: Disolvente selectivo,

pueden representarse en diagramas:

— Triangulares rectangulares
— De distribución, $y - x$
— De sólidos, $H_B - y''$, $h_B - x''$ (contenidos de sólido *B* frente a sus composiciones expresadas sobre base libre de sólido, H_B, de la fase extracto y h_B, de la fase refinado).

Cuando se «prime» dos veces nos referiremos al caudal o composición de la corriente excluido de la misma el componente sólido *B*.

— De distribución $y'' - x''$ (sobre base libre de sólido).

17.2. Caso más general

Considérese que se cumplen las siguientes condiciones:

— Sólido inerte *B* algo insoluble en *S*, o retenido parcialmente en la disolución final (en suspensión).
— Proporción de disolución retenida por el sólido variable, a causa de la variación de la viscosidad y densidad de la disolución al aumentar la concentración de soluto.
— Sólido inerte *B* puede absorber soluto *C*, o disolvente *S*.
— Soluto *C* muy soluble en el disolvente *S*.

17.2.1. Diagrama triangular rectangular

La representación de este caso en el diagrama triangular, nos llevará a lo siguiente (*véase* Figura 17.1a)):

— La línea representativa del extracto *JK* no coincide con la hipotenusa *CS*.
— La línea representativa de la corriente residual sólido-líquido *GI*, no es recta paralela a la hipotenusa.
— Las rectas de reparto prolongadas no pasan por *B*, vértice representativo del sólido inerte.

En la Figura 17.1b) se representa de forma esquematizada una etapa de equilibrio en donde se ponen en contacto la corriente de alimentación que penetra en la misma con un caudal *A*, y una composición x_A o x''_A, y la corriente de disolvente de caudal S_0 y composición y_{S_0} o y''_{B_0}. De la etapa sale la corriente extracto de caudal *E* y composición y_E o y''_E y la de residuo, de caudal *R* y composición x_R o x''_R.

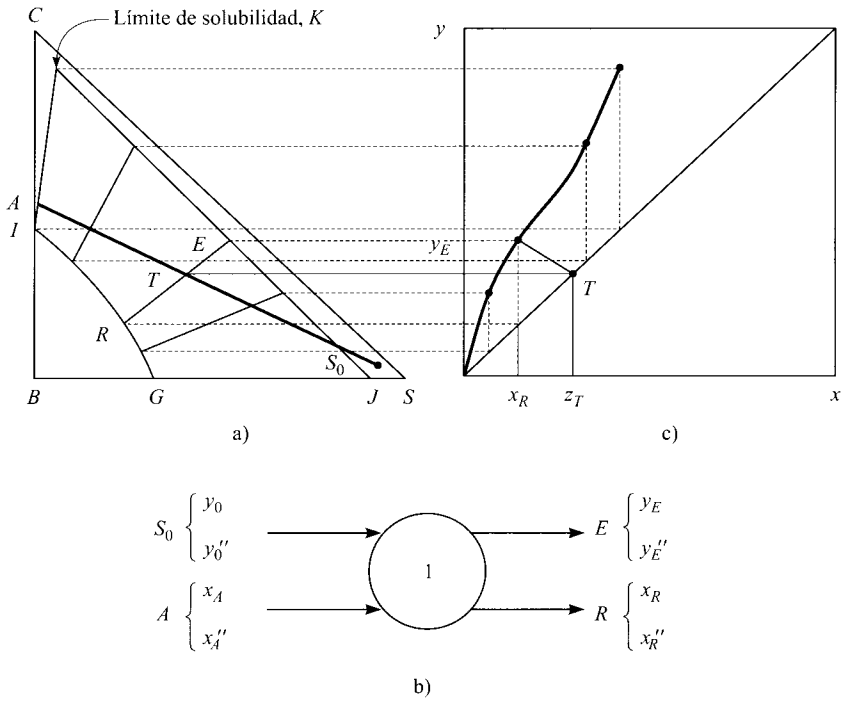


Figura 17.1. a) Representación en diagrama rectangular de las líneas de extracto *JK* y residual *GI* en un proceso de extracción sólido-líquido en una etapa de equilibrio; b) Ídem esquematizada de la etapa en contacto; y c) Ídem en diagrama de distribución *y*, frente a, *x*.

Balances de materia:

La realización de los balances de materia global y de componente, nos llevaría a las siguientes ecuaciones:

$$S_0 + A = E + R = T \qquad [17.1]$$

$$\frac{S_0}{A} = \frac{\overline{TA}}{\overline{TS_0}} \quad \therefore \quad \frac{S_0}{A} = \frac{x_A - z_T}{z_T - y_{S_0}} \quad \Rightarrow \quad z_T = \frac{Ax_A + S_0 y_{S_0}}{A + S_0} \qquad [17.2]$$

Donde z_T es la composición media de la mezcla de las corrientes S_0 y A, representada por T.

$$\frac{E}{R} = \frac{\overline{TR}}{\overline{TE}} \quad \therefore \quad \frac{E}{E+R} = \frac{\overline{TR}}{\overline{RE}} \quad \Rightarrow \quad E = (A + S_0)\frac{z_T - x}{y - x} \qquad [17.3]$$

17.2.2. Diagrama de distribución

Si consideramos el diagrama de distribución $y - x$ [Fig. 17.1.c)], de forma análoga tendríamos:

$$z_T = \frac{Ax_A + S_0 y_{S_0}}{A + S_0} \qquad [17.2]$$

$$\text{Pendiente: } -\frac{R}{E} = \frac{z_T - y}{z_T - x} \qquad [17.4]$$

17.3. Caso particular

Considérese que se cumplen las siguientes condiciones:

— Sólido B totalmente insoluble en S y en la disolución, no quedando retenido en suspensión en ésta.
— Proporción de disolución retenida por el sólido constante al no variar excesivamente las propiedades de aquélla con la concentración de soluto.
— Sólido inerte B, no retiene ni soluto C, ni disolvente S.
— Soluto C muy soluble en el disolvente S.

En la Figura 17.2a) se da la representación de este caso particular para la extracción sólido-líquido en una etapa de equilibrio en diagrama triangular rectangular, y en la Figura 17.2b) un diagrama de distribución.

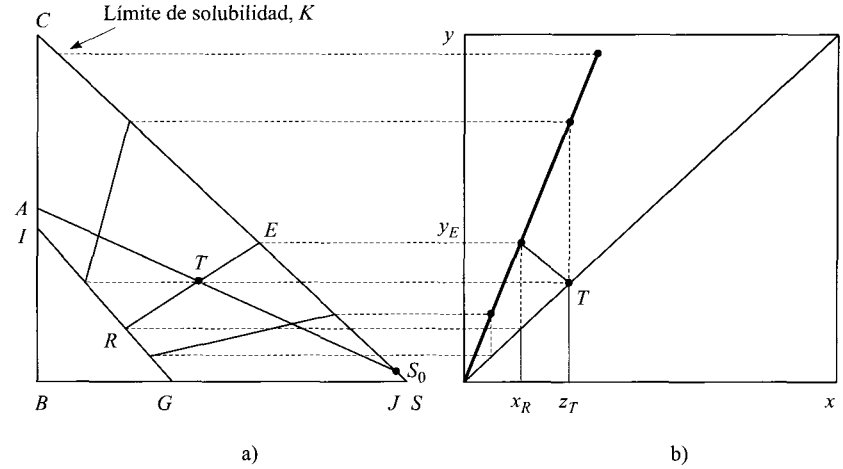


Figura 17.2. a) Representación en diagrama rectangular de las líneas de extracto *JK* y residual *GI* en un proceso de extracción sólido-líquido en una etapa de equilibrio; b) Ídem un diagrama de distribución y, frente a, x.

17.3.1. Diagrama triangular rectangular

Se puede observar como en el diagrama rectangular:

— La línea *JK* coincide con la hipotenusa *CS*.
— La línea *GI* recta paralela a la hipotenusa.
— Las rectas de reparto prolongadas pasan por el vértice B representativo del sólido inerte.

Ecuaciones a utilizar:

— Valen las mismas ecuaciones que en el caso anterior.

17.3.2. Diagrama de distribución $y - x$

Análogamente en el diagrama de distribución $y - x$:

— La línea de equilibrio es una línea recta situada por encima de la diagonal.
— Valen las mismas ecuaciones que en el caso anterior.

17.4. Caso general

17.4.1. Diagrama de sólido $H_B - y''$, $h_B - x''$

En la Figura 17.3a) se da la representación de este caso general para la extracción sólido-líquido en una etapa de equilibrio en diagrama de sólido H_B, frente a, y'' y h_B, frente a, x''.

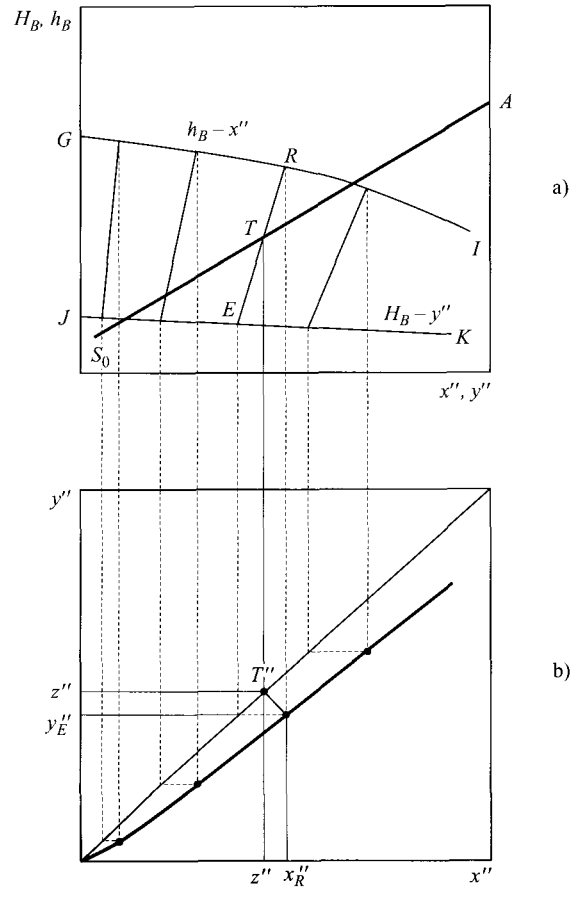


Figura 17.3. a) Representación en diagrama de sólido $H_B - y''$, $h_B - x''$, de las líneas de extracto *DK* y residual *GI*, en un proceso de extracción sólido-líquido en una etapa de equilibrio; b) Ídem en diagrama de distribución $y'' - x''$.

De forma análoga a los casos anteriores se llegaría a las siguientes ecuaciones:

$$z''_T = \frac{A''x''_A + S''_0 y''_{S_0}}{A'' + S''_0} \qquad [17.5]$$

$$\mathcal{H}_T = \frac{S''_0 H_{S_0} + A'' h_A}{A'' + S''_0} \qquad [17.6]$$

Si $S''_0 H_{S_0} \to 0$ $\begin{cases}\text{Se supone que } S_0 \text{ no} \\ \text{contiene sólido inerte } B.\end{cases}$

$$\therefore \quad H_{BT} = \frac{A'' h_A}{A'' + S_0''} \qquad [17.7]$$

$$-\frac{R''}{E''} = \frac{z_T'' - y''}{z_T'' - x''} \qquad [17.8]$$

17.4.2. Diagrama de distribución $y'' - x''$

En la Figura 17.4.b) se da la representación de este caso particular en diagrama de distribución sobre base libre de sólido $y'' - x''$, acompañado por la Figura 17.4a) de donde puede generarse por proyección de los puntos correspondientes.

17.5. Caso particular

17.5.1. Diagrama de sólido $H_B - y''$, $h_B - x''$

En la Figura 17.4a) se da la representación de este caso particular para la extracción sólido-líquido en una etapa de equilibrio, en diagrama de sólido $H_B - y''$, $h_B - x''$.

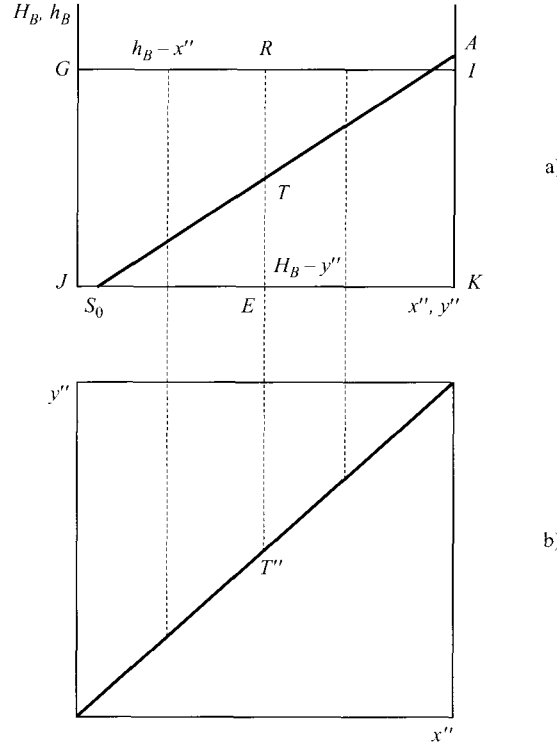


Figura 17.4. a) Representación en diagrama de sólido $H_B - y''$, $h_B - x''$, de las líneas de extracto *JK* y residual *GI*, en un proceso de extracción sólido-líquido, en una etapa de equilibrio; b) Ídem en diagrama de distribución $y'' - x''$, coincidente con la diagonal.

17.5.2. Diagrama de distribución $y'' - x''$

En la Figura 17.4b) se da la representación de este caso particular en diagrama de distribución sobre base libre de sólido $y'' - x''$ acompañado por la Figura 17.4a) de donde se genera por proyección de los puntos correspondientes. Puede observarse cómo las líneas de extracto y residual coinciden con la diagonal.

17.6. Caso de solubilidad limitada del soluto

Considérese que se cumplen las siguientes condiciones:

— Sólido inerte B algo soluble en S, o retenido en suspensión.
— Proporción de disolución retenida por el sólido variable.
— Posible retención de los componentes C o S por el sólido inerte B.
— Solubilidad ilimitada del soluto C en el disolvente S.

17.6.1. Diagrama triangular rectangular. Diagrama distribución

En la Figura 17.5a) se da la representación de este caso de solubilidad limitada de soluto para la extracción sólido-líquido en una etapa de equilibrio en diagrama triangular rectangular, en la Figura 17.5b) en diagrama de distribución: $y - x$.

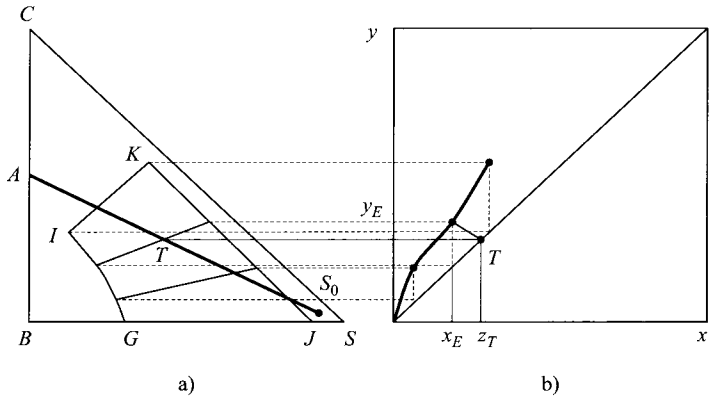


Figura 17.5. a) Representación en diagrama triangular rectangular de las las líneas de extracto *JK* y residual *GI*, en un proceso de extracción sólido-líquido en una etapa de equilibrio; b) Ídem en diagrama de distribución $y - x$.

17.6.2. Diagrama de sólido $H_B - y''$, $h_B - x''$

En la Figura 17.6a) se da la representación de este caso de solubilidad limitada de soluto para la extracción sólido-líquido en una etapa de equilibrio en diagrama de sólido $H_B - y''$, $h_B - x''$.

17.6.3. Diagrama de distribución $y'' - x''$

En la Figura 17.6b) se da la representación de este caso particular en diagrama de distribución sobre base libre de sólido $y'' - x''$ acompañado por la Figura 17.6a) de donde se genera por proyección de los puntos correspondientes.

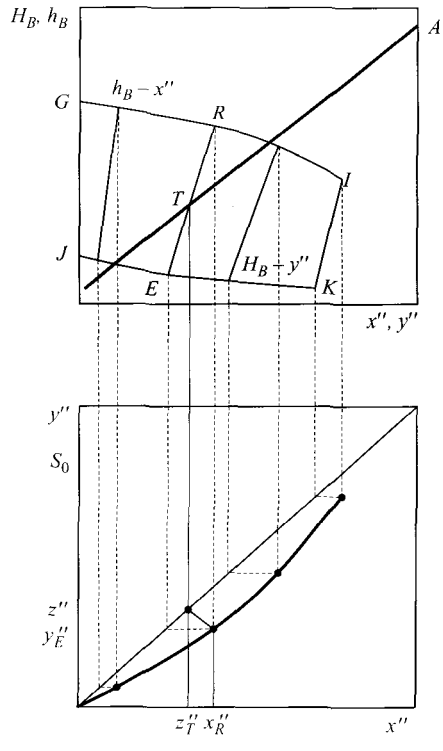


Figura 17.6. a) Representación en diagrama de sólido $H_B - y''$, $h_B - x''$, de las líneas de extracto *JK* y residuo *GI*, en un proceso de extracción sólido-líquido en una etapa de equilibrio; b) Ídem en diagrama de distribución $y'' - x''$.

17.7. Lixiviación en varias etapas de equilibrio en serie con porciones distintas del mismo disolvente

En la Figura 17.7 se da la representación esquematizada de la extracción sólido-líquido en varias etapas de equilibrio, en serie, con porciones distintas del mismo disolvente. La corriente alimento con caudal A, y composición x_A, o x_A'', penetra en la etapa (1), poniéndose en contacto con la porción de disolvente S_0 de caudal S_{0_1} y composición y_{S_0}, también entrante. De la etapa (1), una vez alcanzado el equilibrio salen las corrientes extracto de caudal E_1, y composición y_1 o y_1'' , y la residual, de caudal R_1, y composición, x_1 o x_1''. Dicha corriente R_1, penetra en la etapa (2), poniéndose en contacto con la porción del mismo disolvente S_0, de caudal S_{0_2},

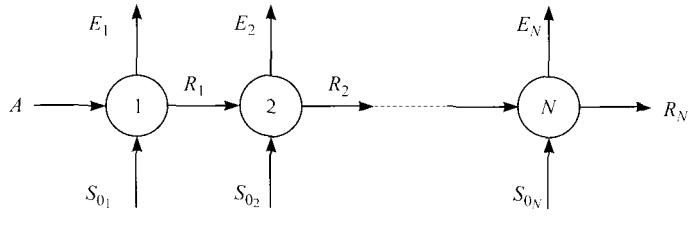


Figura 17.7. Representación esquematizada de la estracción sólido-líquido en *N* etapas de equilibrio, en serie, con porciones distintas del mismo disolvente.

también entrante en la etapa (2). Una vez alcanzado el equilibrio, salen las corrientes extracto del caudal E_2, y composición, y_2 o y_2'', y la corriente residual, de caudal R_2, y de composición, x_2 o x_2''. Así se continuaría hasta la etapa N, de donde saldrán las corrientes de extracto con caudal E_N, y composición, y_N o y_N'', y la residual de caudal R_N, y composición, x_R o x_R''.

La realización de los balances de materia global y de componente, para cada una de las etapas de contacto, nos llevaría a las siguientes ecuaciones:

— Etapa (1):

Balance de materia:

$$S_{0_1} + A = E_1 + R_1 = T_1 \qquad [17.9]$$

$$z_{T_1} = \frac{Ax_A + S_{0_1} y_{S_0}}{A + S_{0_1}} \qquad [17.10]$$

$$S_{0_1} = A \frac{x_A - z_{T_1}}{z_{T_1} - y_{S_0}} \qquad [17.11]$$

$$E_1 = T_1 \frac{z_{T_1} - x_1}{y_1 - x_1} \qquad [17.12]$$

— Etapa (2):

$$S_{0_2} + R_1 = E_2 + R_2 = T_2 \qquad [17.13]$$

$$z_{T_2} = \frac{R_1 x_1 + S_{0_2} y_{S_0}}{R_1 + S_{0_2}} \qquad [17.14]$$

$$S_{0_2} = R_1 \frac{x_1 - z_2}{z_{T_2} - y_{S_0}} \qquad [17.15]$$

$$E_2 = T_2 \frac{z_{T_2} - x_2}{y_2 - x_2} \qquad [17.16]$$

— Etapa (3):

$$S_{0_3} + R_2 = E_3 + R_3 = T_3 \qquad [17.17]$$

$$z_{T_3} = \frac{R_2 x_2 + S_{0_3} y_{S_0}}{R_2 + S_{0_3}} \qquad [17.18]$$

$$S_{0_3} = R_2 \frac{x_2 - z_{T_3}}{z_{T_3} - y_{S_0}} \qquad [17.19]$$

$$E_3 = T_3 \frac{z_{T_3} - x_3}{y_3 - x_3} \qquad [17.20]$$

Y así sucesivamente.

17.7.1. Diagrama triangular rectangular

En la Figura 17.8 se hace la representación gráfica en diagrama triangular rectangular de la operación de extracción sólido-líquido en serie de N etapas de equilibrio con porciones distintas de un mismo disolvente S_0.

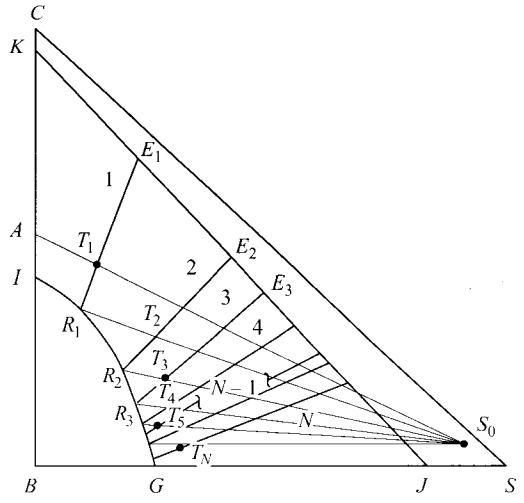


Figura 17.8. Representación gráfica en diagrama triangular rectangular de la extracción sólido-líquido en serie, en N etapas de equilibrio, con porciones distintas de un mismo disolvente.

Los vértices B, C y S, representan a los componentes puros: portador (inerte), a extraer y disolvente.

Los puntos:

A = Representativo de la corriente alimento.

S_0 = Ídem de la corriente disolvente.

T_1 = Ídem de la mezcla de A y S_{0_1}, que proporcionará las corrientes extracto E_1 y residual R_1, en equilibrio. Es decir:

$$(1) \quad S_{0_1} + A \rightarrow T_1 \rightarrow E_1 + R_1$$

T_2 = Ídem de la mezcla de R_1 y S_{0_2}, que proporcionará las corrientes extracto E_2 y residual R_2 en equilibrio. Es decir:

$$(2) \quad S_{0_2} + R_1 \rightarrow T_2 \rightarrow E_2 + R_2$$

.....

T_N = Ídem representativo de la mezcla de R_{N-1} y S_{0_N}, que proporcionará las corrientes extracto E_N y residual R_N en equilibrio. Es decir:

$$(N) \quad S_{0_N} + R_{N-1} \rightarrow T_N \rightarrow E_N + R_N$$

La construcción gráfica para este caso de N etapas teóricas, recorre los siguientes pasos:

— Se localizan S_0 y A y su mezcla T_1.

— La recta de reparto que pasa por T_1 determina E_1 y R_1.

— Se une R_1 con S_0 y se localiza su mezcla T_2.

— La recta de reparto que pasa por T_2, determina E_2 y R_2.

— Se continúa etapa a etapa hasta llegar a la última. Es decir:

— Se une R_{N-1} con S_0 y se localiza su mezcla, T_N.

— La recta de reparto que pasa por T_N, determina E_N y R_N.

17.7.2. Diagrama de distribución $y - x$

En la Figura 17.9, se da la representación gráfica en diagrama de distribución $y - x$, de la operación de extracción sólido-líquido en serie de 3 etapas de equilibrio, con porciones distintas de un mismo disolvente.

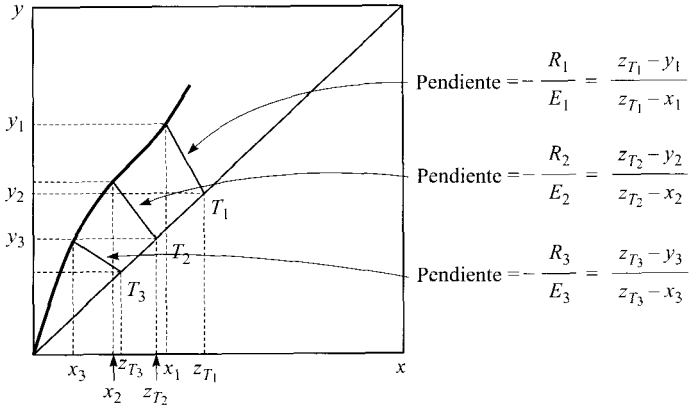


Figura 17.9. Representación gráfica en diagrama de distribución $y - x$ de la operación de extracción sólido-líquido en tres etapas de equilibrio en serie.

La realización de los balances de materia global y de componente, para cada una de las etapas nos llevaría a las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{R_1}{E_1} = \frac{z_{T_1} - y_1}{z_{T_1} - x_1} \qquad [17.21]$$

$$-\frac{R_2}{E_2} = \frac{z_{T_2} - y_2}{z_{T_2} - x_2} \qquad [17.22]$$

$$-\frac{R_3}{E_3} = \frac{z_{T_3} - y_3}{z_{T_3} - x_3} \qquad [17.23]$$

que representan las pendientes de las rectas que pasan por (z_{T_1}, z_{T_1}), (y_1, x_1), (z_{T_2}, z_{T_2}), (y_2, x_2) y (z_{T_3}, z_{T_3}), (y_3, x_3), respectivamente.

La construcción gráfica para el caso de las etapas de equilibrio representado recorrerá los siguientes pasos:

— Se traza la curva de equilibrio en diagrama $y - x$.

— Se localiza T_1 de coordenadas (z_{T_1}, z_{T_1}).

— Por T_1 se traza la recta de pendiente $-R_1/E_1$, determinándose el punto de interacción con la línea de equilibrio (y_1, x_1).
— Se localiza T_2 de coordenadas (z_{T_2}, z_{T_2}).
— Por T_2 se traza la recta de pendiente $-R_2/E_2$, determinándose el punto de intersección con la línea de equilibrio (y_2, x_2).
— Se localiza T_3 de coordenadas (z_{T_3}, z_{T_3}).
— Por T_3 se traza la recta de pendiente $-R_3/E_3$ determinándose el punto de intersección con la línea de equilibrio (y_3, x_3).

17.7.3. Diagrama de sólido $H_B - y''$, $h_B - x''$

En la Figura 17.10 se hace la representación gráfica en diagrama de sólido $H_B - y''$, $h_B - x''$, de la operación de extracción sólido-líquido en tres etapas de equilibrio en serie, con porciones distintas de un mismo disolvente.

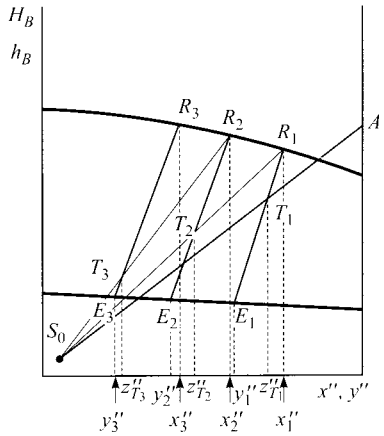


Figura 17.10. Representación gráfica en diagrama de sólido $H_B - y''$, $h_B - x''$, de la operación de extracción sólido-líquido en tres etapas de equilibrio en serie, en porciones distintas de un mismo disolvente.

La construcción gráfica para el caso de tres etapas de equilibrio representado recorrería los siguientes pasos:

— Se trazan las curvas de equilibrio en diagrama $H_B - y''$, $h_B - x''$.
— Se localizan S_0, A y T_1 (punto representativo de la mezcla de S_0 y A).
— Por T_1 se traza la línea de reparto que proporcionará E_1 y R_1:

$$S_{0_1} + A \rightarrow T_1 \rightarrow E_1 + R_1$$

— Se une R_1 con S_0 y se localiza T_2.
— La mezcla de reparto que pasa por T_2 determina E_2 y R_2.
— Se une R_2 con S_0 y se localiza T_3.
— La recta de reparto que pasa por T_3 determina E_3 y R_3.

El establecimiento de los balances de materia global y de componente nos llevaría a las expresiones que a continuación se indican:

Coordenadas de T_1:

$$\left\{\frac{A''x''_A + S''_0\, y''_{s_0}}{A'' + S''_0},\ \frac{A''h_{B,S_0}}{A'' + S''_0}\right\}$$

Coordenadas de T_2:

$$\left\{\frac{R''_1x''_1 + S''_{0_2}\, y''_{s_0}}{R''_1 + S''_{0_2}},\ \frac{R''_1h_{B_1}}{R''_1 + S''_{0_2}}\right\}$$

Coordenadas de T_3:

$$\left\{\frac{R''_2x''_2 + S''_{0_3}\, y''_{s_0}}{R''_2 + S''_{0_3}},\ \frac{R''_2h_{B_2}}{R''_2 + S''_{0_3}}\right\}$$

Si, como es normal, los extractos obtenidos en cada una de las etapas se mezclan, las ecuaciones a tener en cuenta serán las que a continuación se indican:

$$E'' = E''_1 + E''_2 + E''_3 + \cdots = T''_1\frac{z''_{T_1} - x''_1}{y''_1 - x''_1} + T''_2\frac{z''_{T_2} - x''_2}{y''_2 - x''_2} + T''_3\frac{z''_{T_3} - x''_3}{y''_3 - x''_3} + \cdots \quad [17.24]$$

$$E'' + R''_3 = A'' + S''_0 \quad [17.25]$$

17.7.4. Diagrama de distribución sobre base libre de sólido $y'' - x''$

En la Figura 17.11 se da la representación gráfica en diagrama de distribución sobre base libre del sólido $y'' - x''$, de la operación de extracción sólido-líquido en tres etapas de equilibrio en serie, con porciones distintas de un mismo disolvente.

La realización de los balances de materia global y de componente, para cada una de las etapas nos llevaría a las siguientes ecuaciones:

En etapa (1)
$$-\frac{R''_1}{E''_1} = \frac{z''_{T_1} - y''_1}{z''_{T_1} - x''_1} \quad [17.26]$$

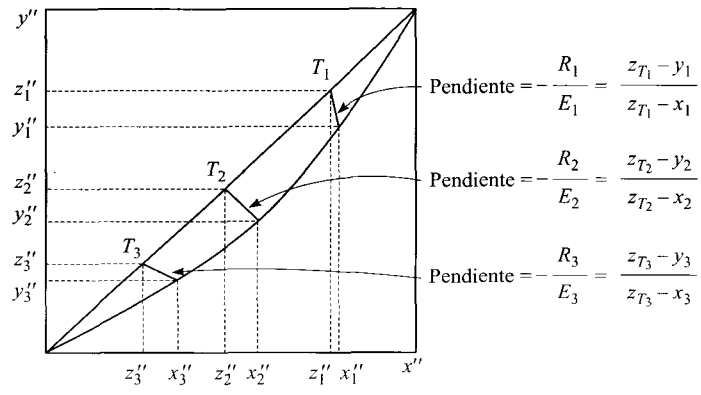


Figura 17.11. Representación gráfica en diagrama de distribución $y'' - x''$, de la operación de extracción sólido-líquido en las etapas de equilibrio en serie, con porciones distintas de un mismo disolvente.

En etapa (2)
$$-\frac{R''_2}{E''_2}=\frac{z''_{T_2}-y''_2}{z''_{T_2}-x''_2} \qquad [17.27]$$

En etapa (3)
$$-\frac{R''_3}{E''_3}=\frac{z''_{T_3}-y''_3}{z''_{T_3}-x''_3} \qquad [17.28]$$

que representan las pendientes de las rectas que pasan por los puntos siguientes:

$$(z''_{T_1}, z''_{T_1}),\ (y''_1, x''_1);\ (z''_{T_2}, z''_{T_2}),\ (y''_2, x''_2);\ (z''_{T_3}, z''_{T_3}),\ (y''_3, x''_3)$$

La construcción gráfica para el caso de tres etapas de equilibrio representado, recorrerá los siguientes pasos:

— Se traza la curva de equilibrio en diagrama $y'' - x''$.
— Se localiza T_1, de coordenadas (z''_{T_1}, z''_{T_1}).
— Por T_1 se traza la recta de pendiente $-R''_1/E''_1$, obteniéndose el punto de intersección con la línea de equilibrio (y''_1, x''_1).
— Se localiza T_2 de coordenadas (z''_{T_2}, z''_{T_2}).
— Por T_2 se traza la recta de pendiente $-R''_2/E''_2$, obteniéndose el punto de intersección con la línea de equilibrio (y''_2, x''_2).
— Se localiza T_3 de coordenadas (z''_{T_3}, z''_{T_3}).
— Por T_3 se traza la recta de pendiente $-R''_3/E''_3$, obteniéndose el punto de intersección con la línea de equilibrio (y''_3, x''_3).

17.8. Método gráfico-analítico

En el caso particular de que se conozcan los valores experimentales de:

— Contenido de soluto $R''x''$ frente a y''.
— Soluto más disolvente (R'') frente a y''.

se puede utilizar un método gráfico-analítico. En la Figura 17.12 se dan estos valores en forma de gráfica.

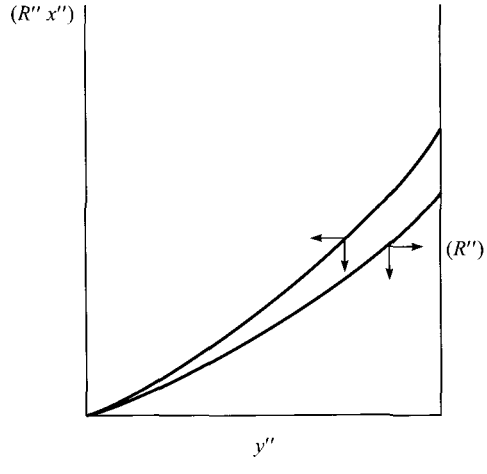


Figura 17.12. Representación gráfica en diagrama $R''x'' - y''$; $R'' - y''$, de los valores experimentales de contenido de soluto y de soluto más disolvente, respectivamente.

La aplicación de las ecuaciones de balance de materia global y de componente a cada una de las etapas de equilibrio, nos llevaría a las siguientes ecuaciones:

$$S''_{0_1} + A'' = E''_1 + R''_1 \qquad [17.29]$$

$$S''_{0_1} y''_{S_0} + A'' x''_A = E''_1 y''_1 + R''_1 x''_1 \qquad [17.30]$$

$$\therefore \quad y''_1 = \frac{[S''_{0_1} y''_{S_0} + A'' x''_A] - R''_1 x''_1}{[S''_{0_1} + A''] - R''_1} \qquad [17.31]$$

.....

$$\therefore \quad y''_n = \frac{[S''_{0_n} y''_{S_0} + R''_{n-1} x''_{n-1}] - R''_n x''_n}{[S''_{0_n} + R''_{n-1}] - R''_n} \qquad [17.32]$$

La forma de operación sería como sigue:

— Etapa 1:

Se supone un valor para y''_1, que se lleva a la abscisa de la gráfica de la Figura 17.12, encontrándose los respectivos valores de las ordenadas $(R''x'')_1$ y $(R'')_1$. Estos valores encontrados se sustituyen en la Ecuación [17.31], junto con los otros conocidos resolviéndose para y''_1. Es decir:

$$(y''_1)_{\text{supuesto}} \xrightarrow{\text{Figura 17.12}} \left\{\begin{matrix}(R''x'')_1 \\ (R'')_1\end{matrix}\right\} \xrightarrow{\text{Ecuación [17.31]}} (y''_1)_{\text{calculado}}$$

— Etapa n:

Se supone un valor para y''_n, que se lleva a la abscisa de la gráfica de la Figura 17.12, encontrándose los respectivos valores de las ordenadas $(R''x'')_n$ y $(R'')_n$. Estos valores encontrados se sustituyen en la Ecuación [17.32], resolviéndose para y''_n. Es decir:

$$(y''_n)_{\text{supuesto}} \xrightarrow{\text{Figura 17.12}} \left\{\begin{matrix}(R''x'')_n \\ (R'')_n\end{matrix}\right\} \xrightarrow{\text{Ecuación [17.32]}} (y''_n)_{\text{calculado}}$$

— Se repiten los tanteos hasta concordancia de los valores supuestos con los calculados.
— Se llegaría así al conocimiento de las variables y'', x'', R'' y E'' para cada una de las etapas de la cascada.

17.8.1. Caso particular: Sólido inerte *B* y disolvente *S*, totalmente insolubles. Razón:

$$\rho = \frac{\textbf{Disolución separada}}{\textbf{Disolución retenida}} = \textbf{Constante}$$

Para este caso particular puede utilizarse un método analítico.

Teniendo en cuenta:

— Condición de equilibrio:

$$y''_1 = x''_1 \qquad [17.33]$$

$$\frac{e_1''}{E_1''} = \frac{r_1''}{R_1''} \qquad [17.34]$$

$$\frac{e_1''}{r_1''} = \frac{E_1''}{R_1''} = \rho \qquad [17.35]$$

$$e_1'' = \rho r_1'' \quad \therefore \quad r_1'' = \frac{e_1''}{\rho} \qquad [17.36]$$

— Balance de soluto:

$$s_0'' + a'' = e_1'' + r_1'' \qquad [17.37]$$

$$s_0'' + a'' = e_1'' + \frac{e_1''}{\rho} \quad \therefore \quad e_1'' = (s_0'' + a'')\frac{\rho}{\rho + 1}$$

$$\therefore \quad r_1'' = (s_0'' + a'')\frac{1}{\rho + 1} \qquad [17.38]$$

— Suponiendo que las cantidades de disolvente que se introducen en las sucesivas etapas son iguales:

$$e_2'' = (s_0'' + r_1'')\frac{\rho}{\rho + 1} = s_0''\left[\frac{\rho}{\rho + 1} + \frac{\rho}{(\rho + 1)^2}\right] + a''\frac{\rho}{(\rho + 1)^2} \qquad [17.39]$$

$$r_2'' = (s_0'' + r_1'')\frac{1}{\rho + 1} = s_0''\left[\frac{1}{\rho + 1} + \frac{1}{(\rho + 1)^2}\right] + a''\frac{1}{(\rho + 1)^2} \qquad [17.40]$$

.....

$$e_n'' = s_0''\frac{\dfrac{\rho}{(\rho + 1)^{n+1}} - \dfrac{\rho}{\rho + 1}}{\dfrac{1}{(\rho + 1)} - 1} + a''\frac{\rho}{(\rho + 1)^n} = s_0''\left[1 - \frac{1}{(\rho + 1)^n}\right] + a''\frac{\rho}{(\rho + 1)^n} \qquad [17.41]$$

$$r_n'' = s_0''\frac{\dfrac{1}{(\rho + 1)^n} - \dfrac{1}{\rho + 1}}{\dfrac{1}{(\rho + 1)} - 1} + a''\frac{1}{(\rho + 1)^n} = s_0''\frac{1}{\rho}\left[1 - \frac{1}{(\rho + 1)^n}\right] + a''\frac{1}{(\rho + 1)^n} \qquad [17.42]$$

— Por otra parte, la suma de las cantidades de soluto C contenidas en todos los extractos sería:

$$\sum_1^n e_i'' = a''\left[\frac{\rho}{(\rho + 1)} + \frac{\rho}{(\rho + 1)^2} + \cdots + \frac{\rho}{(\rho + 1)^n}\right] + s_0''\left[\left(1 - \frac{1}{\rho + 1}\right) + \right.$$

$$\left. + \left(1 - \frac{1}{(\rho + 1)^2}\right) + \cdots + \left(1 - \frac{1}{(\rho + 1)^n}\right)\right] =$$

$$= a''\left[1 - \frac{1}{(\rho + 1)^n}\right] + s_0''\left[n - \frac{1}{\rho}\left(1 - \frac{1}{(\rho + 1)^n}\right)\right] \qquad [17.43]$$

Si se representa $\frac{1}{(1+\rho)^n}$ frente a n, para valores de ρ: 0,5, 1, 2, ..., etc., se obtendría la gráfica de la Figura 17.13.

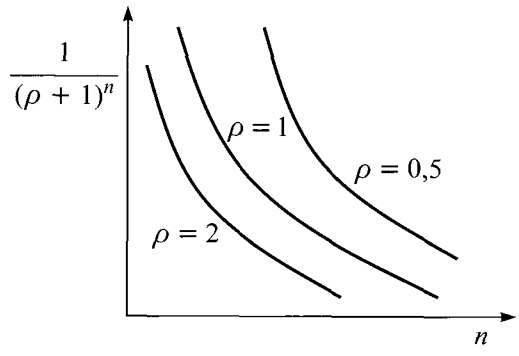


Figura 17.13. Representación gráfica de $\frac{1}{(1+\rho)^n}$ frente a n, número de etapas para valores de ρ: 0,5, 1 y 2.

Para valores de ρ suficientemente elevados se cumple:

$$\text{Disolución separada} >> \text{Disolución retenida}$$

Por lo que basta un número reducido de etapas para llegar prácticamente al agotamiento del componente C de la mezcla original.

De todo lo dicho se puede sugerir que la lixiviación repetida en m etapas, es mucho más eficaz que la lixiviación en una sola etapa con la misma cantidad total de disolvente. En efecto, suponiendo disolvente sin soluto, para una sola lixiviación, con una ρ, n veces mayor, se llegará a:

$$e_1'' = (s_0'' + a'')\frac{\rho}{\rho+1} \rightarrow e_1'' = a''\frac{n\rho}{n\rho+1} \qquad [17.44]$$

$$\sum_1^n e_i'' = a''\left[1 - \frac{1}{(\rho+1)^n}\right] + s_0''\left[n - \frac{1}{\rho}\left(1 - \frac{1}{(\rho+1)^n}\right)\right] \qquad [17.45]$$

$$\sum e_i'' = a''\left[1 - \frac{1}{(\rho+1)^n}\right] \qquad [17.46]$$

$$\frac{\sum e_i''}{e_1''} = \frac{a''\left[1 - \frac{1}{(\rho+1)^n}\right]}{a''\left[\frac{n\rho}{n\rho+1}\right]} = 1 + \frac{1}{n\rho} - \frac{1}{(\rho+1)^n} - \frac{1}{n\rho(\rho+1)^n} \qquad [17.47]$$

Esta razón será siempre >1 cualesquiera que sean los valores de ρ y n, dada la pequeñez de los últimos términos del segundo miembro respecto a los dos primeros.

17.9. Lixiviación con enriquecimiento en contracorriente

En la Figura 17.14 se representa de forma esquematizada una cascada de etapas de equilibrio para la operación de extracción sólido-líquido con enriquecimiento en contracorriente.

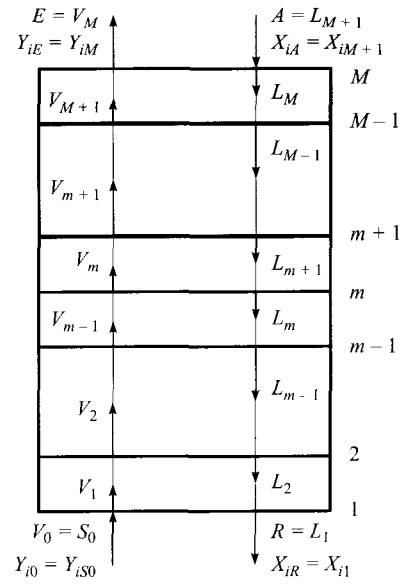


Figura 17.14. Representación esquematizada de una cascada de etapas de equilibrio para la extracción sólido-líquido en contracorriente.

Según este esquema de contacto, la corriente alimento con caudal $A = L_{M+1}$ y composición x_A o x''_A, se introduce en la etapa M de la cascada fluyendo a continuación como corriente residual hacia las etapas $M - 1 ... m ... 2$ y 1, saliendo de la etapa primera como corriente residual $R = L_1$. Por otra parte, la corriente de disolvente con caudal $V_0 = S_0$ y composición y_{S_0}, o, y''_{S_0} se introduce en la primera etapa de equilibrio fluyendo como corriente de extracto hacia las etapas $2 ... m ... M - 1$, M, en contracorriente con la corriente residual, y saliendo de la etapa M como corriente extracto de caudal $E = V_M$.

17.9.1. Variables de diseño

Para el caso muy utilizado de una cascada simple con enriquecimiento en contracorriente, adiabática y con presión controlante, para un sistema ternario tiene:

— Variables de diseño:

$$2C + 6 = 2 \cdot 3 + 6 = 12$$

Como variables de diseño fijas se suelen tomar:

$$\text{Corriente alimento} \begin{cases} \text{Composición (2)} \\ \text{Caudal (1)} \\ \text{Temperatura (1)} \\ \text{Presión (1)} \end{cases}$$

$$\text{Corriente de disolvente} \begin{cases} \text{Composición (2)} \\ \text{Caudal (1)} \\ \text{Temperatura (1)} \end{cases}$$

y como variables de diseño libres:

Presión de funcionamiento (1); fracción de recuperación del componente C en extracto, representado por su composición y_E (1); temperatura de la corriente extracto (1).

17.9.2. Diagrama triangular rectangular

Las ecuaciones a utilizar procederán de la realización de los balances de materias global y de componente:

$$A + S_0 = E + R = T \qquad [17.1]$$

$$z_T = \frac{Ax_A + S_0 y_{S_0}}{A + S_0} \qquad [17.2]$$

Es decir, localizado E por su ordenada y_E (fijada), la recta $\overline{ET}$ cortará a la línea residual en R, residuo final y teniendo en cuenta las ecuaciones necesarias de balance total representativas del caudal neto de corriente, Δ, a lo largo de la cascada:

$$A - E = \cdots = L_{m+1} - V_m = \cdots = R - S_0 = \Delta \qquad [17.48]$$

Se puede localizar Δ en la intersección de la recta $\overline{AE}$ y la recta $\overline{RS_0}$.

Se comprende pues, que todas las rectas de operación que unen los puntos representativos de las corrientes L_{m+1} y V_m, deben cortarse sobre el punto diferencia Δ, localizable según la Ecuación [17.48].

La construcción gráfica que permite determinar el número de etapas teóricas necesarias para llevar a cabo la operación, recorre los siguientes pasos:

- Se localizan los puntos A, S_0, T, E, R y Δ.
- La recta de reparto que pasa por E determina L_M. L_M y E están en equilibrio y constituye una etapa de equilibrio la etapa M.
- La recta de operación que une Δ con L_M, determina V_{M-1}.
- La recta de reparto que pasa por V_{M-1}, determina L_{M-1} y constituye la etapa de equilibrio $M - 1$.
- La recta de operación que une Δ con L_{M-1}, determina V_{M-2}.
- La recta de reparto que pasa por V_{M-2}, determina L_{M-2} y constituye la etapa de equilibrio $M - 2$.
- Etc.

Hay que tener en cuenta que Δ, queda siempre más próximo de la corriente cuyo caudal es mayor (aquí la residual).

En la Figura 17.15 se representan gráficamente todos los pasos anteriores, que llevan a la consideración del número, M, de etapas de equilibrio indicadas.

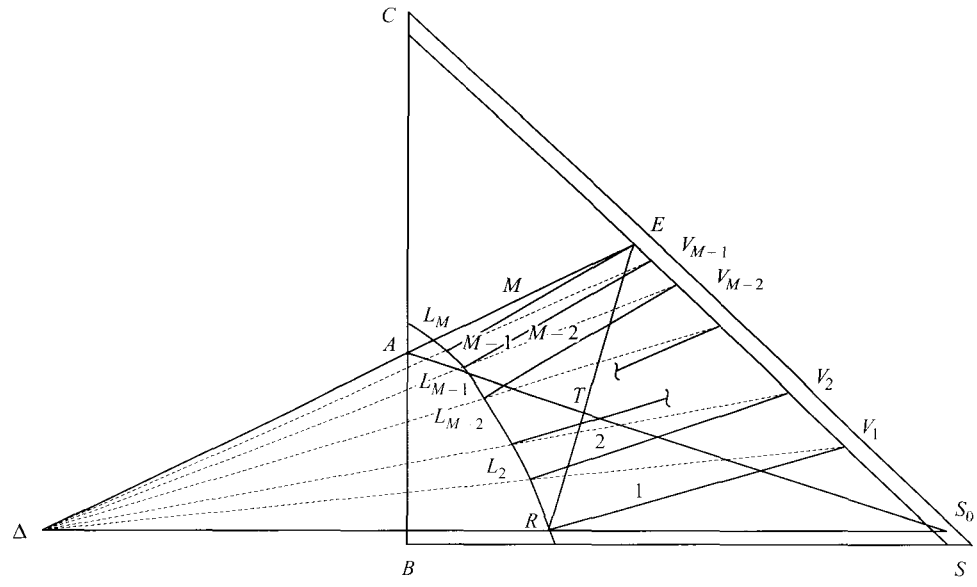


Figura 17.15. Representación gráfica en diagrama de equilibrio triangular rectangular de la operación de lixiviación con enriquecimiento en contracorriente en una cascada de M etapas de equilibrio. A: alimento; E: extracto; R: residuo, S_0: disolvente; Δ corriente neta total a lo largo de la cascada; T: mezcla: $A + S_0 = E + R$; $L_1, L_2, ..., L_M$: Caudales de las corrientes que salen de las etapas 1, 2, ..., M, respectivamente; $V_1, V_2, ..., V_M$; E: Ídem de las corrientes de extracto que salen de las etapas 1, 2, ..., M, respectivamente.

17.9.3. Diagrama de distribución $y - x$

La construcción gráfica que permite determinar el número de etapas teóricas necesarias para llevar a cabo esta operación de lixiviación en cascada de M etapas de equilibrio con enriquecimiento en contracorriente, recorre los siguientes pasos (Figura 17.16):

— Se traza la curva de equilibrio en diagrama $y - x$.
— Se traza la curva de operación. Para ello nos ayudamos de la representación en diagrama triangular rectangular, como queda reflejado en la Figura 17.15. En efecto, cada línea de

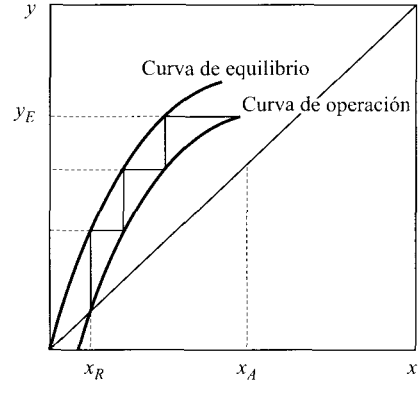


Figura 17.16. Representación gráfica en diagrama de distribución $y - x$, de las líneas de equilibrio y de operación, así como de los escalones representativos de las etapas teóricas necesarias para conseguir la separación en una cascada de etapas de equilibrio en serie con flujo en fases en contracorriente.

operación que parte de Δ, cortará a las líneas de extracto y residual en puntos de composiciones y_{m+1}, x_m. En el diagrama $y - x$, la pareja de valores (y_{m+1}, x_m) representará un punto genérico de la línea de operación.

— Desde (y_E, x_A), se trazan los posibles escalones entre la curva de operación y la de equilibrio, sin sobrepasar la abscisa x_R, que se corresponderán con las etapas de equilibrio necesarias.

17.9.4. Diagrama de sólido

Las ecuaciones a utilizar procederán en la realización de los balances de materia total y de componentes:

$$A'' + S_0'' = E'' + R'' = T'' \qquad [17.49]$$

$$z'' = \frac{A''x_A'' + S_0''y_{S_0}''}{A'' + S_0''} = \frac{E''y_E'' + R''x_R''}{E'' + R''} \qquad [17.50]$$

$$\mathcal{H}_T = \frac{S_0''H_{S_0}}{A'' + S_0''} = \frac{E''H_E + R''h_R}{E'' + R''} \qquad [17.51]$$

En la Figura 17.17, se indica gráficamente el camino a seguir en la determinación del número de etapas teóricas en diagrama (H_B, h_B) − (y'', x''), en este caso particular. Este camino se recorre como sigue:

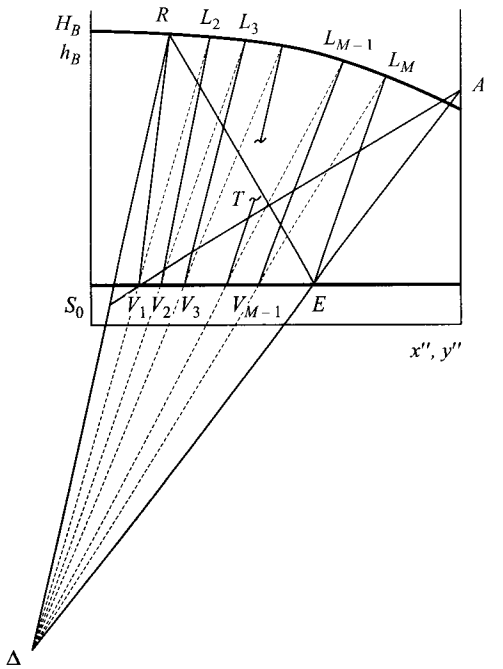


Figura 17.17. Representación gráfica en diagrama de sólido (H_B, h_B) − (y'' − x''), que indica el camino a seguir en la determinación del número de etapas teóricas de una cascada de etapas de equilibrio con flujo de fases en contracorriente desde donde llevar a cabo la operación de lixiviación.

— Se representan los puntos siguientes:

$$(H_{S_0},\ y''_{S_0});\quad (h_A = 0,\ x''_A)\quad \text{y}\quad (H_E,\ y''_E)$$

correspondiente al: disolvente, alimento y extracto.

— Se determina el punto T, representativo de la mezcla de A y de S_0, por lo que la recta que pasa por E y T, cortará a la línea residual en R, es decir:

$$\overline{ET} \rightarrow R$$

Por otra parte, la intersección de las rectas que pasan por los puntos (S_0, R) y (E, A), representa el polo Δ, es decir:

$$\overline{S_0R}\quad \text{y}\quad \overline{EA} \rightarrow \Delta$$

— El diagrama de distribución sobre la base libre de sólido: $y'' - x''$, puede servir de ayuda para el trazado de las rectas de reparto que se requieran.

— Desde R, se traza la recta de reparto que determina el punto V_1, representativo de la corriente extracto que sale de la primera etapa.

— Se traza la recta de operación $\overline{\Delta V_1}$, que cortará a la línea residual en el punto de intersección, L_2, representativo de la corriente residual que sale de la segunda etapa.

— Desde L_2, se traza la recta de reparto que determina el punto V_2, representativo de la corriente extracto que sale de la segunda etapa.

— Se continuará el procedimiento gráfico hasta llegar con una línea de reparto al punto E, representativo de la corriente de extracto, $E = V_M$, saliente de la cascada de etapas de equilibrio.

Es evidente, que de forma análoga, podríamos haber seguido el procedimiento gráfico partiendo de E, siguiendo el camino inverso.

17.9.5. Diagrama de distribución $y'' - x''$

La construcción gráfica que permite la determinación del número de etapas teóricas donde llevar a cabo la operación de lixiviación, en este caso particular, sigue los pasos siguientes:

En el diagrama $y'' - x''$.

— Se construye la curva de equilibrio.

— Con el auxilio del diagrama (H_B, h_B) − (y'', x'') y el polo Δ, de forma análoga a como se hizo en el apartado anterior, se construye la curva de operación.

— Desde el punto (y''_E, x''_A), se traza el número de escalones posibles entre las líneas de equilibrio y de operación hasta llegar al punto (y''_{S_0}, x''_R), sin sobrepasarlo.

Todo lo anterior dicho queda reflejado en la Figura 17.18.

17.9.6. Método gráfico-analítico

En el caso particular de que se conozcan los valores experimentales de:

— Contenido de soluto $L''x''$ frente a y''.

— Soluto más disolvente L'' frente a y''.

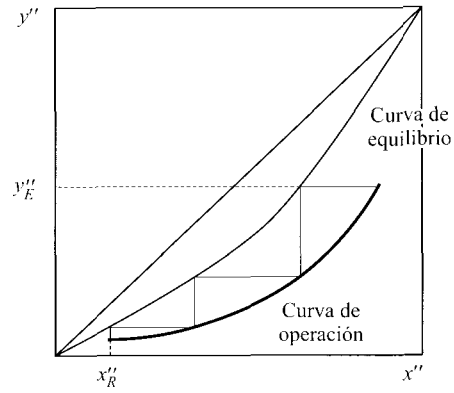


Figura 17.18. Representación gráfica en diagrama de distribución $y'' - x''$, de las líneas de equilibrio y de operación, así como de los escalones representativos de las etapas teóricas necesarias para llevar a cabo la reparación en una cascada de etapa de equilibrio con flujo de fases en contracorriente.

Se puede utilizar un método gráfico-analítico. En la Figura 17.19 se dan estos valores en forma gráfica.

La aplicación de los balances de materia total y de componente, nos llevaría a las siguientes ecuaciones:

$$S''_0 + A'' = E'' + R'' \qquad [17.52]$$

$$S''_0 y''_{S_0} + A'' x''_A = E'' y''_E + R'' x''_R \qquad [17.53]$$

$$L''_0 - V''_{m-1} = R'' - S''_0 \qquad [17.54]$$

$$L''_m x''_m - V''_{m-1} y''_{m-1} = R'' x''_R - S''_0 y''_{S_0} \qquad [17.55]$$

$$y''_E = \frac{[S''_0 y''_{S_0} + A'' x''_A] - R'' x''_A}{[S''_0 + A''] - R''} \qquad [17.56]$$

$$y''_{m-1} = \frac{[S''_0 y''_{S_0} + R'' x''_R] + L''_m x''_m}{[S''_0 - R''] + L''_m} \qquad [17.57]$$

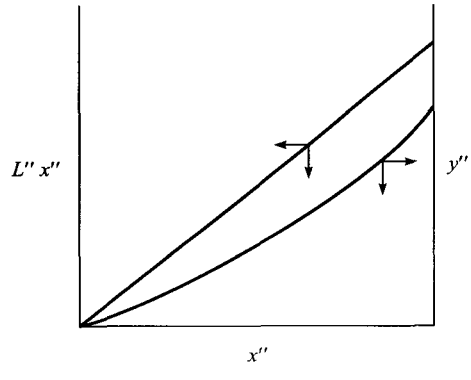


Figura 17.19. Representación gráfica en diagrama $L''x'' - y''$; $L'' - y''$, de los valores experimentales de contenido de soluto y de soluto más disolvente.

La forma de operación sería como sigue:

— A partir de $y''_E = y''_M$, utilizando el gráfico de la Figura 17.19, se determinan los valores $L''_M x''_M$ y L''_M.
— Con la Ecuación [17.57] se calculará Y''_{M-1}.
— El valor de y''_{M-1} se lleva al gráfico de la Figura 17.19, obteniéndose $L''_{M-1}x''_{m-1}$ y L''_{M-1}.
— Con la Ecuación [17.57] se calculará y''_{M-2}.
— Se prosigue de la misma manera hasta llegar a un valor coincidente o algo inferior a $R''x''_R$ y con ello se obtiene el número de etapas necesarias.

17.9.7. Sólido inerte *B* y disolvente *S*, totalmente insolubles. Razón: $\rho = \dfrac{\text{Disolución separdaa}}{\text{Disolución retenida}} = \text{Constante}$

Método analítico

Para este caso particular puede utilizarse un método analítico. Teniendo en cuenta la condición de equilibrio y las ecuaciones de balance de soluto se llegarían a las siguientes ecuaciones:

$$Y''_1 = X''_R \quad \cdots\cdots \quad Y''_m = X''_m \quad \cdots\cdots \quad Y''_E = X''_M \qquad [17.58]$$

$$\frac{v''_1}{V''_1} = \frac{r''}{R''} \quad \cdots\cdots \quad \frac{r''_m}{V''_m} = \frac{l''_m}{L''_m} \quad \cdots\cdots \quad \frac{e''}{E''} = \frac{l''_M}{L''_M} \qquad [17.59]$$

$$\frac{v''_n}{r''} = \frac{V''_1}{R''} \quad \cdots\cdots \quad \frac{v''_m}{l''_m} = \frac{V''_m}{L''_m} \quad \cdots\cdots \quad \frac{e''}{l''_M} = \frac{E''}{L''_M} \qquad [17.60]$$

ρ = cte:

$$\frac{V''_1}{R''} = \quad \cdots\cdots \quad = \frac{V''_m}{L''_m} = \quad \cdots\cdots \quad = \frac{e''}{L''_M} = \rho \qquad [17.61]$$

$$\therefore \quad \frac{v''_1}{r''} = \quad \cdots\cdots \quad = \frac{r''_m}{l''_m} = \quad \cdots\cdots \quad = \frac{e''}{l''_m} = \rho \qquad [17.62]$$

La realización de un balance de soluto sobre base libre de sólido alrededor de la cascada nos lleva a la siguiente ecuación:

$$a'' + s''_0 = e'' + r'' \qquad [17.63]$$

Paralelamente, de forma análoga se obtendrán las siguientes ecuaciones:

$$l''_M + s''_0 = v''_{M-1} + r'' \qquad [17.64]$$

$$l''_{M-1} + s''_0 = v''_{M-1} + r'' \qquad [17.65]$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$l''_{m+1} + s''_0 = v''_m + r'' \qquad [17.66]$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$l''_1 + s''_0 = v''_1 + r'' \qquad [17.67]$$

Llegándose finalmente a las ecuaciones siguientes:

$$\frac{e''}{\rho} = l''_M = \frac{a''}{\rho} - \frac{r'' - s''_0}{\rho} \qquad [17.68]$$

$$\frac{v''_{M-1}}{\rho} = l''_{M-1} = \frac{l''_M}{\rho} - \frac{r'' - s''_0}{\rho} = \frac{a''}{\rho^2} - \frac{r'' - s''_0}{\rho^2} - \frac{r'' - s''_0}{\rho} \qquad [17.69]$$

$$\frac{v''_1}{\rho} = r'' = \frac{a''}{\rho^M} - \frac{r'' - s''_0}{\rho^M} - \frac{r'' - s''_0}{\rho^{M-1}} - \ldots\ldots - \frac{r'' - s''_0}{\rho^2} - \frac{r'' - s''_0}{\rho} \qquad [17.70]$$

$$r'' = \frac{a''(\rho - 1) + s''_0(\rho^M - 1)}{\rho^{M+1} - 1} \qquad [17.71]$$

$$e'' = \frac{a''(\rho^{M+1} - e) + s''_0(\rho^{M+1} - \rho^M)}{\rho^{M+1} - 1} \qquad [17.72]$$

Si se utiliza un disolvente puro $s''_0 = 0$ desaparecen los segundos sumandos.

17.10. Ejemplos

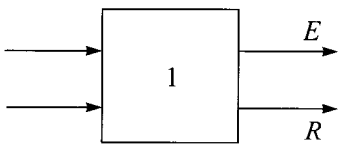
EJEMPLO 17.1

500 kg/h de un mineral de cobre, de composición 12% de SO_4Cu, 3% de H_2O y 85% de inertes, se somete a extracción con 3000 kg de agua/h, en una etapa de contacto. La cantidad de disolución retenida por los sólidos es de 0,8 kg/kg de inerte. Calcúlese:

a) Las composiciones del extracto y del refinado.
b) Los caudales de extracto y de refinado.
c) El porcentaje de SO_4Cu extraído.
d) Repetir a), b) y c) empleando el diagrama de sólido.

Solución:

$S_o = 3000$ kg agua/h



$SO_4Cu \equiv C$
$H_2O \equiv S$
Inerte $\equiv B$

$A = 500$ kg mineral/h
12%SO_4Cu
3% H_2O
85% Inerte

$X_A = 0{,}12$
$(X_S)_A = 0{,}03$

Diagrama triangular rectangular (Figura 1).
La línea de extracto coincide con la hipotenusa del triángulo rectángulo.
La línea de residuo es paralela a la hipotenusa y situada a la cota de ordenada de valor:

$$\frac{\text{0,8 kg disolución retenida}}{\text{0,8 kg disolución retenida + 1 kg inerte}} = \frac{0,8}{1,8} = 0,445$$

Se representan:

$A = [x_A = 0,12,\ (x_S)_A = 0,03]$.

$S_0 = S$ (vértice triángulo rectángulo).

Balance de materia:

$$S_0 + A = E + R = T \quad \therefore \quad \frac{S_0}{A} = \frac{\overline{TA}}{\overline{TS_0}}$$

$$S_0 y_{S_0} + A x_A = T z_T \quad \therefore$$

$$z_T = \frac{A x_A + S_0 y_{S_0}}{A + S_0} = \frac{(500)(0,12) + (3000)(0)}{(500) + (3000)} = 0,017$$

La recta de reparto que pasa por T (pasa por B) y permite determinar R y E

$$R \begin{cases} x_R = 0,01 \cdots 1\%\ C \\ (x_S)_R = \underline{0,44} \cdots 44\%\ S \\ \quad\ 0,45 \quad\ 55\%\ B \end{cases} \qquad E \begin{cases} y_E = 0,02 \cdots 2\%\ C \\ (y_S)_E = \underline{0,91} \cdots 98\%\ S \\ \quad\ 1,00 \end{cases}$$

Por otra parte:

$$\frac{S_0}{A} = \frac{x_A - z_T}{z_T - y_{S_0}}$$

$$\frac{E}{R} = \frac{\overline{TR}}{\overline{TE}} \rightarrow \frac{E}{E + R} = \frac{\overline{TR}}{\overline{TR} + \overline{TE}} = \frac{\overline{TR}}{\overline{RE}} = \frac{E}{A + S_0} \quad \therefore \quad E(A + S_0)\frac{z_T - x}{y - x}$$

$$\therefore \quad E = (500 + 3000)\frac{0,017 - 0,01}{0,02 - 0,01} = 1050 \text{ kg/h}$$

$$R = A + S_0 - E = 500 + 3000 - 2450 = 1050 \text{ kg/h}$$

$$\left.\begin{array}{l} SO_4Cu \text{ en } E\text{: } E y_E = (2450)(0,02) = 49 \text{ kg} \\ SO_4Cu \text{ en } A\text{: } A x_A = (500)(0,12) = 60 \text{ kg} \end{array}\right\} \frac{49}{60}\,100 = 81,7\%$$

Diagrama de sólido (H_B, h_B) frente a (y'', x'') (Figura 2)

$$H_B = 0$$

$$h_B = \frac{1 \text{ kg de sólido}}{0{,}80 \text{ kg de disolución}} = \frac{1}{0{,}80} = 1{,}25$$

Línea de extracto: $H_B = 0, y''$ Coincidente con eje de abscisas

Línea de refino: $h_B = 1{,}25, x''$ Recta de ordenada $h_B = 1{,}25$

Se representan:

$$A'' = (500)(0{,}12 + 0{,}03) = 75 \text{ kg/h}$$

$$x''_A = \frac{\text{kg } SO_4Cu}{\text{kg } SO_4Cu + \text{kg } H_2O} = \frac{0{,}12}{0{,}12 + 0{,}03} = 0{,}8$$

$$h_A = \frac{\text{kg inerte}}{\text{kg } SO_4Cu + \text{kg } H_2O} = \frac{0{,}85}{0{,}12 + 0{,}03} = 5{,}67$$

$$S''_0 = \frac{3000 \text{ kg}}{\text{h}}$$

$$y''_{S_0} = \frac{\text{kg } C}{\text{kg } S + \text{kg } C} = \frac{0}{0 + 3000} = 0$$

$$H_{S_0} = \frac{\text{kg } B}{\text{kg } S + \text{kg } C} = \frac{0}{0 + 3000} = 0$$

Posición del punto de mezcla, T:

$$A'' + S''_0 = E'' + R'' = T''$$

$$A''x''_A + S''_0 y''_{S_0} = T''z''_T \quad \therefore \quad z''_T = \frac{A''x''_A + S''_0 y''_{S_0}}{A'' + S''_0} = \frac{(75)(0{,}8) + (3000)(0)}{(75) + (3000)} = 0{,}0195 \frac{\text{kg } C}{\text{kg } S + \text{kg } C}$$

$$A''h_{A''} + S''_0 H''_{S_0} = T''H_T = (A'' + S''_0)T''$$

$$\therefore \quad H_T = \frac{S''_0 H''_{S_0} + A''h_{A''}}{A'' + S''_0} = \frac{(3000)(0) + (75)(5{,}67)}{(75) + (3000)} = 0{,}1383$$

La recta de reparto que pasa por T (vertical) determina E y R

$$E \begin{cases} H_E = 0 \\ y''_E = 0{,}0195 \end{cases} \qquad R \begin{cases} h_R = 1{,}25 \\ x''_R = 0{,}0195 \end{cases}$$

$$E'' = T'' \frac{z''_T - x''}{y'' - x''} = (75 + 3000) \frac{0{,}0195 - 0{,}0195}{0{,}0195 - 0{,}0195} = \frac{0}{0}$$

Operamos como sigue:

$$h_R = \frac{\text{kg } B \text{ en } R}{\text{kg } (S + C) \text{ en } R} \quad \therefore \quad 1{,}25 = \frac{B}{R - B} \quad \therefore \quad R = \frac{B(1 + 1{,}25)}{1{,}25} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad R = \frac{[(500)(0{,}85)](1 + 1{,}25)}{1{,}25} = 765 \text{ kg}$$

$$E = A + S_0 - R = 500 + 3000 - 765 = 2735 \text{ kg}$$

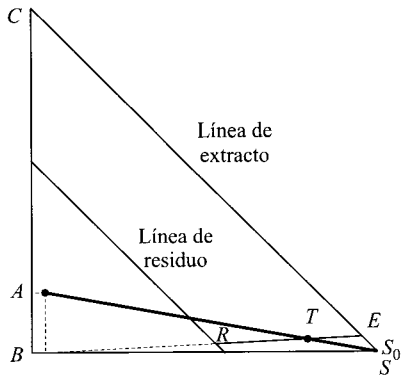


Figura 1

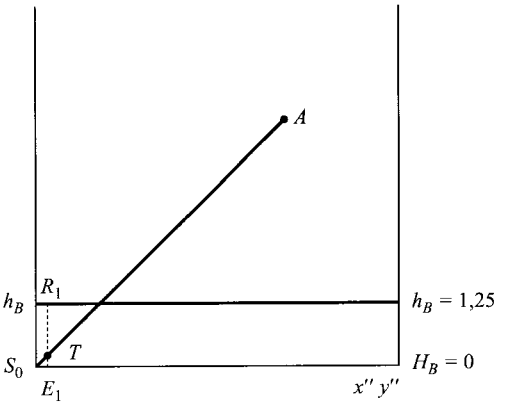


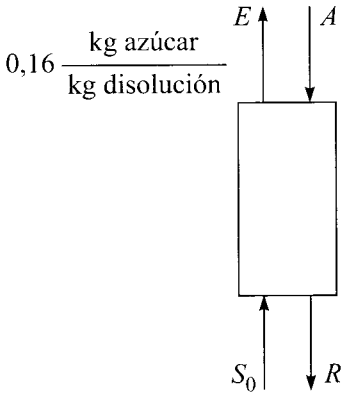
Figura 2

EJEMPLO 17.2

Para extraer el azúcar contenido en la remolacha, después de una preparación previa, se emplea un sistema de extracción en contracorriente. Se ha de proyectar una instalación para tratar 20 ton/día de remolacha, de composición media: 14% de azúcar, 40% de agua y 40% de materia inerte, para separar el 95% del azúcar en forma de una disolución de concentración 0,16 kg de azúcar/kg de disolución. Experimentalmente se ha comprobado que cada kg de sólido inerte retiene 2,5 kg de disolución.

Empleando el diagrama de sólido, calcúlese la cantidad diaria de agua a emplear y el número de etapas ideales necesarias.

Solución:



2000 kg/día $C \equiv$ Azúcar
14% Azúcar $S \equiv$ Agua
40% Agua $B \equiv$ Inerte
Separación: 95%
Retención: 2,5 kg disolución/kg sólido inerte

Diagrama de sólido (Figura 1).

Línea de extracto: Coincide con ejes de abscisas.

Línea de residuo:

Paralela al eje de abscisas con valor:

$$h_B = \frac{\text{kg } B}{\text{kg } (S + C)} = \frac{1}{2{,}5} = 0{,}40$$

$$A'' = (20\,000)(0{,}14 + 0{,}40) = 10\,800 \text{ kg/día}$$

$$B = (20\,000)(0{,}46) = 9\,200 \text{ kg/día}$$

$$\left.\begin{aligned} x''_A &= \frac{\text{kg } C}{\text{kg } (C + S)} = \frac{(20\,000)(0{,}14)}{(20\,000)(0{,}14 + 0{,}40)} = 0{,}2593\,(\cong 0{,}26) \\ h_A &= \frac{\text{kg } B}{\text{kg } (C + S)} = \frac{9200}{18\,000} = 0{,}8518\,(\cong 0{,}85) \end{aligned}\right\} A''(x''_A = 0{,}26;\ h_A = 0{,}85)$$

$S''_0 = S''$

$$\left.\begin{aligned} y''_{S_0} &= \frac{\text{kg } C}{\text{kg } (C + S)} = \frac{0}{\text{kg } (C + S)} = 0 \\ H_{S_0} &= \frac{\text{kg } B}{\text{kg } (C + S)} = \frac{0}{\text{kg } (C + S)} = 0 \end{aligned}\right\} S''_0(y''_{S_0} = 0;\ H_{S_0} = 0)$$

E''

$$\left.\begin{aligned} y''_E &= \frac{\text{kg } C}{\text{kg } (C + S)} = 0{,}16 \\ H_{E''} &= \frac{\text{kg } B}{\text{kg } (C + S)} = \frac{0}{\text{kg } (C + S)} = 0 \end{aligned}\right\} E''(y''_E = 0{,}16;\ H_{E''} = 0)$$

Cantidad de azúcar a separar/día:

$$(20\,000)(0{,}14)(0{,}95) = 2660 \text{ kg/día}$$

Caudal de extracto:

$$E''y''_E = 2660 \quad \therefore \quad E''(0{,}16) = 2660 \quad \therefore \quad E'' = 16\,625 \text{ kg/día}$$

Agua en extracto:

$$16\,625 - 2660 = 13\,965 \text{ kg/día}$$

R'':

Disolución retenida:

$$\left(9200 \frac{\text{kg } B}{\text{día}}\right) \frac{2{,}5 \text{ kg } (S + C)}{\text{kg } B} = 23\,000 \text{ kg disolución/día}$$

$R = R_1$ = Caudal inerte + Caudal disolución retenida = 9200 + 23 000 = 32 200 kg/día

Azúcar retenida:

$$(20\,000)(0{,}14) - E'' y''_{E''} = (20\,000)(0{,}14) - 2660 = 140 \text{ kg/día}$$

$$\left.\begin{aligned} x''_R &= \frac{\text{kg } C}{\text{kg } (C + S)} = \frac{140}{23\,000} = 0{,}00609 \\ h_{R''} &= \frac{\text{kg } B}{\text{kg } (C + S)} = \frac{9200}{23\,000} = 0{,}4 \end{aligned}\right\} R''(x''_R = 0{,}00609;\ h_{R''} = 0{,}4)$$

S_0:

$$S''_0 + A'' = E'' + R'' \quad \therefore \quad S''_0 = E'' + R'' - A'' = 16\,625 + 32\,200 - 20\,000 = 28\,825 \text{ kg/día}$$

$$S_0 + A = E + R$$

Número de etapas:

$$\left.\begin{aligned} &A''(x''_A = 0{,}26;\ h_A = 0{,}85) \\ &S''_0(y''_{S_0} = 0;\ H_{S_0} = 0) \\ &E''(y''_E = 0{,}16;\ H_E = 0) \\ &R''(x''_R = 0{,}0061;\ h_R = 0{,}4) \end{aligned}\right\} \overline{S''_0 R''} \text{ con } \overline{A'' E''} \Rightarrow \Delta''$$

Número de etapas de equilibrio: entre 9 y 10.

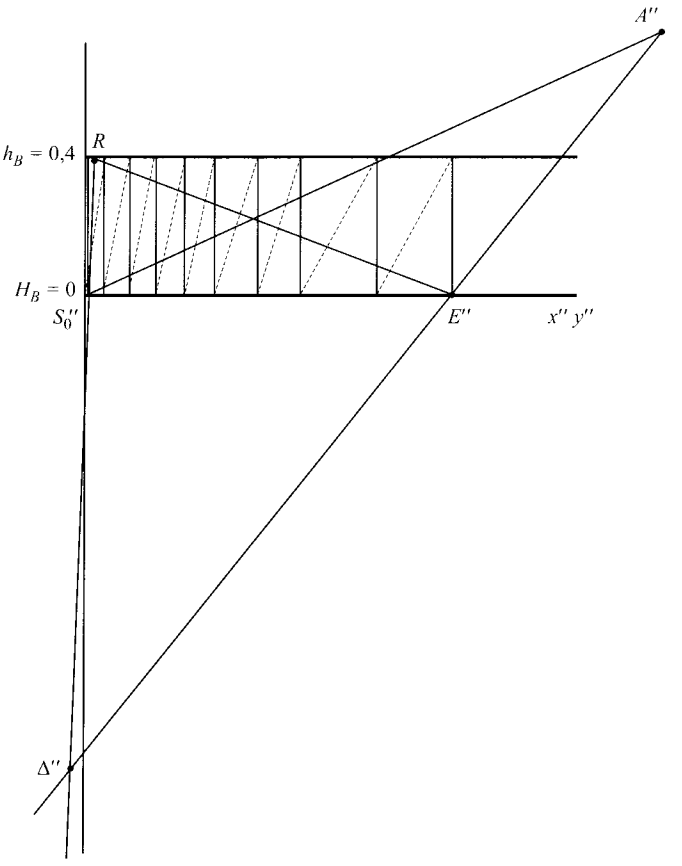


Figura 1

EJEMPLO 17.3.

Una harina de pescado contiene aceite que ha de extraerse con benceno, operando de una cascada de etapas con contacto simple retenido. Experimentalmente, se ha encontrado que la disolución retenida por el sólido inerte es función de la composición de la disolución, de acuerdo con los datos que se dan más adelante.

Al sistema de extracción que consta de tres etapas, entran 1000 kg/hr de alimentación que contiene el 40% en puro de aceite y la cantidad de benceno empleado en cada etapa es de 750 kg. Calcúlese:

a) La composición global del extracto.

b) La composición del refinado procedente de la última etapa.

c) El porcentaje de aceite recuperado.

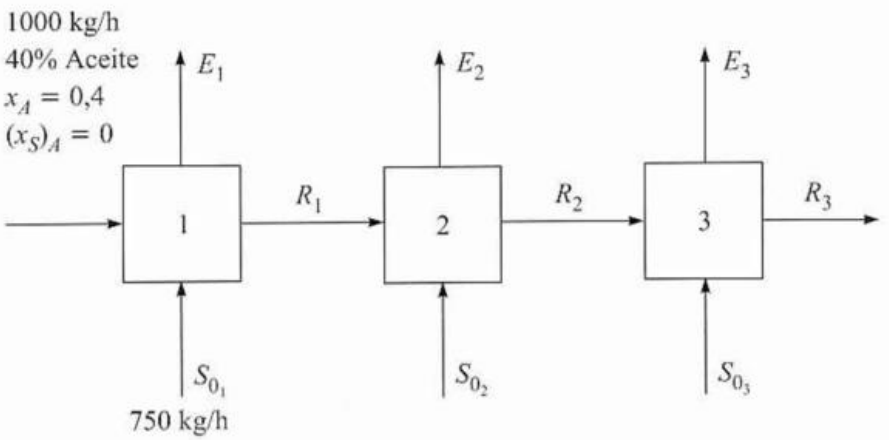
d) Repetir los cálculos empleando un diagrama de sólido.

Datos de equilibrio para el sistema.

(I) Concentración de la disolución	(II) kg disolución retenida / kg de inerte	(III) kg de aceite / kg de inerte
0,0	0,5	(0,0)(0,5) = 0
0,1	0,505	(0,1)(0,505) = 0,0505
0,2	0,515	(0,2)(0,515) = 0,1030
0,3	0,530	(0,3)(0,530) = 0,159
0,4	0,550	(0,4)(0,550) = 0,220
0,5	0,571	(0,5)(0,571) = 0,2855
0,6	0,595	(0,6)(0,595) = 0,357
0,7	0,620	(0,7)(0,620) = 0,434

(IV) kg totales / kg inerte	(V) kg benceno / kg inerte	(VI) kg aceite / kg totales	(VII) kg benceno / kg totales
1 + 0,5 = 1,05	0,5 − 0 = 0,5	0,0/1,05 = 0,0	0,5/1,5 = 0,363
1 + 0,565 = 1,565	0,505 − 0,0505 = 0,4545	0,0505/1,615	0,4545/1,505 = 0,302
1 + 0,515 = 1,515	0,575 − 0,1630 = 0,412	0,130/1,515 = 0,608	0,412/1,515 = 0,272
1 + 0,530 = 1,530	0,530 − 0,154 = 0,371	0,154/1,530 = 0,1039	0,242
1 + 0,550 = 1,550	0,556 − 0,220 = 0,330	0,226/1,55 = 0,1419	0,213
1 + 0,571 = 1,571	0,571 − 0,2855 = 0,2855	0,2855/1,571 = 0,1817	0,1817
1 + 0,595 = 1,595	0,595 − 0,357 = 0,238	0,757/1,595 = 0,224	0,1492
1 + 0,620 = 1,620	0,620 − 0,434 = 0,186	0,434/1,625 = 0,268	0,1148

Solución:



Curva de residuo:

(I) Concentración disolución kg aceite/kg disolución.

(II) Kg disolución retenida/kg de inerte.

$$(\text{I})(\text{II}) = \frac{\text{kg aceite}}{\text{kg disolución}}\ \frac{\text{kg disolución retenida}}{\text{kg de inerte}} = \frac{\text{kg aceite}}{\text{kg de inerte}} \equiv (\text{III})$$

$$(0,0)(0,5) = 0$$
$$(0,1)(0,515) = 0,0505$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$(0,7)(0,620) = 0,434$$

$$(\text{II}) + 1 \equiv \frac{\text{kg disolución retenida}}{\text{kg inerte}} + 1 = \frac{\text{kg inerte + kg disolución retenida}}{\text{kg inerte}} = \frac{\text{kg totales}}{\text{kg inerte}} \equiv (\text{IV})$$

$$1 + 0,5 = 1,05$$
$$1 + 0,505 = 1,505$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$1 + 0,620 = 1,620$$

$$(\text{II}) - (\text{III}) = \frac{\text{kg disolución retenida}}{\text{kg inerte}}\ \frac{\text{kg aceite}}{\text{kg inerte}} = \frac{\text{kg benceno}}{\text{kg inerte}} \equiv (\text{V})$$

$$0,5 - 0 = 0,5$$
$$0,505 - 0,0505 = 0,4545$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$0,620 - 0,434 = 0,186$$

$$\frac{(\text{III})}{(\text{IV})} = \frac{(\text{kg aceite/kg inerte})}{(\text{kg totales/kg inerte})} = \frac{\text{kg aceite}}{\text{kg totales}} \equiv (\text{VI}) \equiv x$$

$[x]$ = Concentración de corriente residual.

$$\frac{0,0}{1,05} = 0,0$$

$$\frac{0,0505}{1,505} = 0,0336$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\frac{0,434}{1,620} = 0,268$$

$$\frac{(\text{V})}{(\text{IV})} = \frac{(\text{kg benceno/kg inerte})}{(\text{kg totales/kg inerte})} = \frac{\text{kg benceno}}{\text{kg totales}} \equiv (\text{VII}) \equiv (x_S)$$

$[x_S]$ = Concentración de disolución corriente residual.

$$\frac{0,5}{1,05} = 0,476$$

$$\frac{0,4545}{1,505} = 0,03$$

.....

$$\frac{0,434}{1,620} = 0,27$$

Teniendo en cuenta lo anterior se construye la tabla siguiente:

$x = \frac{\text{kg aceite}}{\text{kg totales}}$	$x_S = \frac{\text{kg benceno}}{\text{kg totales}}$
0,0	0,476
0,0336	0,30
0,068	0,272
0,1039	0,242
0,1419	0,213
0,1817	0,1817
0,224	0,1492
0,268	0,1148

Diagrama Triangular Rectangular (Figura 1).

Curva residual: x frente a x_S.

Curva de extracto: coincide con la hipotenusa

A (0,4, 0)

S (0, 1)

$\overline{AS} \Rightarrow T$

$$Ax_A + S_{0_1} y_{S_0} = T_1 z_1 = (A + S_{0_1}) z_1$$

$$\therefore \quad z_1 = \frac{Ax_A + S_{0_1} y_{S_0}}{A + S_{0_1}} = \frac{(1000)(0,4) + (750)(0)}{(1000) + (750)} = 0,23$$

$\overline{BT_1} \Rightarrow R_1, E_1$

$$E_1 \begin{cases} y_{E_1} = 0,35 & \therefore \quad 35\%C \\ (y_S)_{E_1} = 0,65 & \therefore \quad 65\%S \end{cases} \qquad R_1 \begin{cases} x_{R_1} = 0,125 & \therefore \quad 12,5\%C \\ (x_S)_{R_1} = 0,225 & \therefore \quad 22,5\%S \end{cases}$$

$$0,350$$

$$0,65 \quad \therefore \quad 65\%B$$

$$\left.\begin{array}{l} A + S_{0_1} = E_1 + R_1 = T_1 \\ E_1 y_1 + R_1 x_1 = T_1 z_1 \end{array}\right\} \quad \therefore \quad E_1 = T_1 \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1} = (1000 + 750) \frac{0{,}23 - 0{,}125}{0{,}35 - 0{,}125} = 805{,}6 \text{ kg/h}$$

$$R_1 = 1000 + 750 - 805{,}6 = 944{,}6 \text{ kg/h}$$

$\overline{R_1 S} \Rightarrow T_2$

$$R_1 x_1 + S_{0_2} y_{S_0} = (R_1 + S_{0_2}) z_2 \quad \therefore$$

$$z_2 = \frac{R_1 x_1 + S_{0_2} y_{S_0}}{R_1 + S_0} = \frac{(944{,}4)(0{,}125) + (750)(0)}{944{,}1 + 750} = 0{,}0697 (\approx 0{,}07)$$

$\overline{BT_2} \Rightarrow R_2, E_2$

$$E_2 \left\{ \begin{array}{lll} y_{E_2} = 0{,}112 & \therefore & 11{,}2\% C \\ (y_S)_{E_2} = 0{,}888 & \therefore & 88{,}8\% S \end{array} \right. \qquad R_2 \left\{ \begin{array}{lll} x_{R_2} = 0{,}035 & \therefore & 3{,}5\% C \\ (x_S)_{R_2} = 0{,}335 & \therefore & 33{,}5\% S \\ \overline{0{,}370} & & \\ 0{,}63 & \therefore & 63\% B \end{array} \right.$$

$$\left.\begin{array}{l} R_1 + S_{0_2} = E_2 + R_2 = T_2 \\ E_2 y_2 + R_2 x_2 = T_2 z_2 \end{array}\right\} \quad \therefore$$

$$E_2 = T_2 \frac{z_2 - x_2}{y_2 - x_2} = (944{,}4 + 750) \frac{0{,}0697 - 0{,}035}{0{,}112 - 0{,}035} = 763{,}3 \text{ kg/h}$$

$$R_2 = 944{,}4 + 750 - 763{,}6 = 930{,}8 \text{ kg/h}$$

$\overline{R_2 S} \Rightarrow T_3$

$$\left.\begin{array}{l} R_2 + S_{0_3} = T_3 \\ R_2 x_2 + (S_{0_3}) y_{S_0} = T_3 z_3 \end{array}\right\} z_3 = \frac{R_2 x_2 + S_{0_3} y_{S_0}}{R_2 + S_{0_3}} = \frac{(930{,}8)(0{,}035) + (750)(0)}{(930{,}8) + (750)} = 0{,}0194 (\approx 0{,}02)$$

$\overline{BT_3} \Rightarrow R_3, E_3$

$$E_3 \left\{ \begin{array}{lll} y_{E_3} = 0{,}03 & \therefore & 3\% C \\ (y_S)_{E_3} = 0{,}97 & \therefore & 97\% S \end{array} \right. \qquad R_3 \left\{ \begin{array}{lll} x_{R_3} = 0{,}01 & \therefore & 1\% C \\ (x_S)_{R_3} = 0{,}335 & \therefore & 33{,}5\% S \\ \overline{0{,}3345} & & \\ 0{,}655 & \therefore & 65{,}5\% B \end{array} \right.$$

$$\left.\begin{array}{l} R_2 + S_{0_3} = E_3 + R_3 = T_3 \\ E_3 y_3 + R_3 x_3 = T_3 z_3 \end{array}\right\} \quad \therefore$$

$$E_3 = T_3 \frac{z_3 - x_3}{y_3 - x_3} = (930{,}8 + 750) \frac{0{,}0194 - 0{,}015}{0{,}032 - 0{,}01} = 788{,}1 \text{ kg/h}$$

$$R_3 = 930{,}8 + 750 - 788{,}5 = 892{,}3 \text{ kg/h}$$

a) $y_E(E_1 + E_2 + E_3) = E_1 y_{E_1} + E_2 y_{E_2} + E_3 y_{E_3}$

$y_E(805{,}6 + 763{,}6 + 788{,}5) = (805{,}6)(0{,}35) + (763{,}6)(0{,}112) + (788{,}5)(0{,}03)$

$\therefore \quad y_E = 0{,}166$

b) 1%C, 33,5%S y 65,5%B

c) Aceite recuperado:

$$E_1 y_{E_1} + E_2 y_{E_2} + E_3 y_{E_3} = [(805{,}6) + (763{,}6) + (788{,}5)]0{,}166 = 391{,}2 \text{ kg/h}$$

Aceite en alimento:

$$Ax_A = (1000)(0{,}4) = 400 \text{ kg/h}$$

% recuperado:

$$\frac{391{,}2}{400}\,100 = 97{,}8\%$$

d) Empleamos un diagrama de sólido (Figura 2).

Curva de residuo:

$[x'']$ = kg aceite/kg disolución.

Los datos son los de la columna (I).

$[h_B]$ = kg inerte/(kg aceite + kg benceno).

$$\left.\begin{matrix}\text{[III]: kg aceite/kg inerte} \\ \text{[V]: kg benceno/kg inerte}\end{matrix}\right\} \left\{(\text{III}) + (\text{V}) = \frac{\text{kg aceite}}{\text{kg inerte}} + \frac{\text{kg benceno}}{\text{kg inerte}}\right.$$

$$[h_B] = \frac{1}{[\text{III}] + [\text{V}]} = \frac{\text{kg inerte}}{\text{kg aceite + kg benceno}}$$

$$\frac{1}{0 + 0{,}5} = 2 \,.$$

$$\frac{1}{0{,}0505 + 0{,}4545} = 1{,}98$$

.....

$$\frac{1}{0{,}434 + 0{,}186} = 1{,}613$$

Se construye la tabla:

$x'' = \dfrac{\text{(I)}}{\text{kg aceite / kg disolución}}$	$h_B = \dfrac{1/[\text{(III)} + \text{(V)}]}{\text{kg inerte / kg aceite + kg benceno}}$
0	2
0,1	1,98
0,2	1,94
0,3	1,89
0,4	1,82
0,5	1,75
0,6	1,68
0,7	1,613

Curva de extracto:

Coincide con el eje de abscisas.

$$A'' = (1000)(0{,}4) = 400 \text{ kg/h}$$

$$x''_A = \frac{400}{400} = 1{,}0 \text{ kg aceite/kg aceite} \qquad \{A''(x''_A = 1{,}0;\ h_A = 1{,}5)$$

$$h_A = \frac{600}{400} = 1{,}5 \text{ kg inerte/kg aceite}$$

$$\left.\begin{aligned} S''_0 &= 750 \text{ kg/ benceno/h} \\ y''_{S_0} &= 0/750 = 0 \\ H_{S_0} &= 0/750 = 0 \end{aligned}\right\} S''_0(y''_{S_0} = 0;\ H_{S_0} = 0)$$

$\overline{AS_0} \Rightarrow T''_1$

$$A''x''_A + S''_0 y''_{S_0} = (A'' + S''_0)z''_1 \quad \therefore$$

$$(400)(1) + (750)(0) = (400 + 750)z''_1 \quad \therefore \quad z''_1 = 0{,}348 \frac{\text{kg } C}{\text{kg } (S + C)}$$

Comprobación:

$$A''h_A + S''_0 H_{S_0} = (A'' + S''_0)h_{T_1} \quad \therefore$$

$$(400)(1{,}5) + (750)(0) = [(400 + (750))]h_{T_1} \quad \therefore \quad h_{T_1} = 0{,}522 \frac{\text{kg } B}{\text{kg } (S + C)}$$

(Coincidente con el obtenido gráficamente).

Línea de reparto por T_1'' $\Rightarrow$ E_1'', R_1''

$$E_1'' \begin{cases} y''_{E_1} = 0{,}348 \\ H_{E_1} = 0 \end{cases} \qquad R_1'' \begin{cases} x''_{R_1} = 0{,}348 \text{ kg } C/(\text{kg } S + \text{kg } C) \\ h_{R_1} = 1{,}86 \text{ kg } B/(\text{kg } S + \text{kg } C) \end{cases}$$

$$A'' + S_0'' = T_1'' = E_1'' + R_1''$$

$$T_1'' h_{T_1} = E_1'' H_{E_1} + R_1'' h_{R_1} \quad \therefore \quad [(400) + (750)]0{,}522 = 0 + R_1''(1{,}86) \quad \therefore \quad R_1'' = 322{,}7 \text{ kg/h}$$

$$R_1 = R_1'' + B = 322{,}7 + 600 = 922{,}7 \text{ kg/h}$$

$$E_1 = 1000 + 750 - 922{,}7 = 827{,}4 \text{ kg/h}$$

$\overline{S_0'' R_1''}$ $\Rightarrow$ T_2''

$$z_2'' = \frac{R_1'' x''_{R_1} + S''_{0_2} y''_{S_0}}{R_1'' + S''_{0_0}} = \frac{(322{,}7)(0{,}348) + (750)(0)}{(322{,}7) + (750)} = 0{,}105 \frac{\text{kg } C}{\text{kg } S + \text{kg } C}$$

Comprobación:

$$h_{T_2''} = \frac{R_1'' h_{R_1} + S''_{0_2} H_{S_0}}{R_1'' + S''_{0_2}} = \frac{(322{,}7)(1{,}86) + (750)(0)}{(322{,}6) + (750)} = 0{,}559 \frac{\text{kg } B}{\text{kg } S + \text{kg } C}$$

Línea de reparto por T_2'' $\Rightarrow$ E_2'', R_2''

$$E_2'' \begin{cases} y''_{E_2} = 0{,}105 \\ H_{E_2} = 0 \end{cases} \qquad R_2'' \begin{cases} x''_{R_2} = 0{,}105 \\ h_{R_2} = 1{,}96 \end{cases}$$

$$R_1'' + S''_{0_2} = T_2'' = E_2'' + R_2''$$

$$T_2'' h_{T_2} = E_2'' H_{E_2} + R_2'' h_{R_2} \quad \therefore$$

$$[(322{,}7) + (750)](0{,}559) = 0 + R_2''(1{,}96) \quad \therefore \quad R_2'' = 305{,}9 \text{ kg/h}$$

$$R_2 = 305{,}9 + B = 305{,}9 + 600 = 905{,}9 \text{ kg/h}$$

$$E_2 = (322{,}7 + 600) + 750 - 905{,}9 = 766{,}8 \text{ kg/h}$$

$\overline{S_0'' R_2''}$ $\Rightarrow$ T_3''

$$z_3'' = \frac{R_2'' x''_{R_2} + S''_{0_3} y''_{S_0}}{R_2'' + S''_{0_3}} = \frac{(305{,}9)(0{,}105) + (750)(0)}{(305{,}9) + (750)} = 0{,}0304$$

Comprobación:

$$h_{T_3''} = \frac{R_2'' h_{R_2} + S''_{0_3} H_{S_0}}{R_2'' + S''_{0_3}} = \frac{(305{,}9)(1{,}96) + (750)(0)}{(305{,}9) + (750)} = 0{,}568 \frac{\text{kg } B}{\text{kg } S + \text{kg } C}$$

(Coincidente con el valor del gráfico).

$T_3'' \Rightarrow E_3'', R_3''$

$$E_3'' \begin{cases} y_{E_3}'' = 0{,}0304 \\ H_{E_3} = 0 \end{cases} \qquad R_3'' \begin{cases} x_{R_3}'' = 0{,}0304 \\ h_{R_3} = 1{,}99 \end{cases}$$

$$R_2'' + S_{0_3}'' = T_3'' = E_3'' + R_3''$$

$$T_3'' h_{T_3} = E_3'' H_{E_3} + R_3'' h_{R_3} \quad \therefore$$

$$[(305{,}9) + (750)](0{,}568) = 0 + R_3''(1{,}99) \quad \therefore \quad R_3'' = 301{,}5 \text{ kg/h}$$

$$R_3 = R_3'' + B = 301{,}5 + 600 = 901{,}5 \text{ kg/h}$$

$$E_3 = (305{,}9 + 600) + 750 - 901{,}5 = 754{,}5 \text{ kg/h}$$

Cantidad de soluto en extracto/*h*:

$$E_1 y_{E_1} + E_2 y_{E_2} + E_3 y_{E_3} = (827{,}4)(0{,}348) + (766{,}8)(0{,}105) + (754{,}5)(0{,}0304) = 391{,}5 \text{ kg/h}$$

Composición global extracto:

$$\frac{E_1 y_{E_1} + E_2 y_{E_2} + E_3 y_{E_3}}{E_1 + E_2 + E_3} = \frac{391{,}5}{(827{,}4) + (766{,}6) + (754{,}5)} = 0{,}166$$

Recuperación (%):

$$\frac{391{,}5}{400} 100 = 97{,}87\%$$

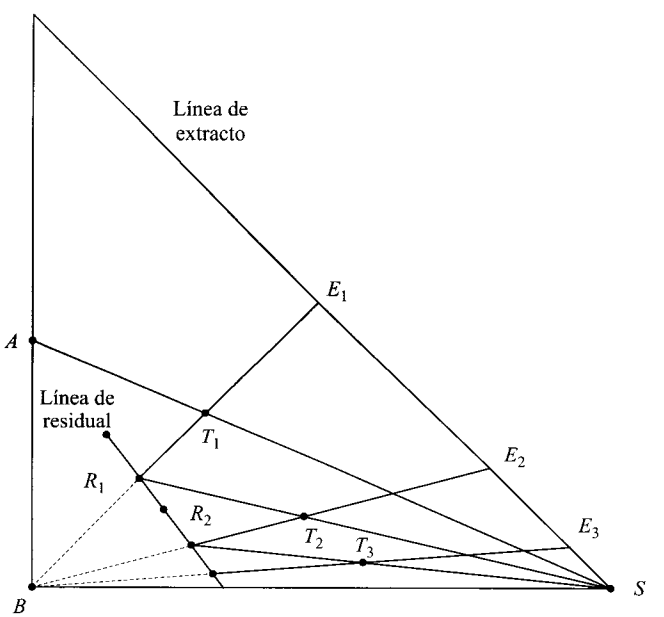


Figura 1

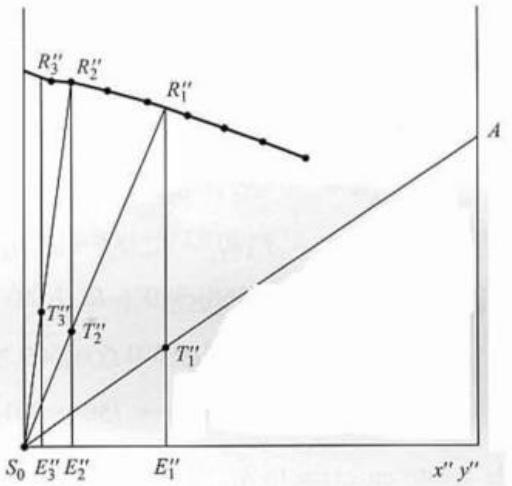


Figura 2

EJEMPLO 17.4.

Una tonelada por hora de una harina que contiene el 40% de aceite en peso se trata en un sistema de extracción de etapas en contracorriente, mediante seiscientos kilogramos por hora de benceno que contiene el 5% de aceite. La extracción ha de efectuarse hasta que la concentración de aceite referida a sólido inerte sea el 6%. La disolución retenida por el sólido inerte es función de su concentración y se ajusta a los datos que se dan a continuación.

Concentración de la disolución $\frac{\text{kg aceite}}{\text{kg disolución}}$	kg disolución retenida / kg de inerte
0,0	0,5
0,1	0,505
0,2	0,515
0,3	0,530
0,4	0,550
0,5	0,571
0,6	0,595
0,7	0,620

Empleando el diagrama triangular, calcúlese:

1) La composición de la corriente residual.
2) La composición de la disolución retenida.
3) Las coordenadas del punto de mezcla T $(A + S_0)$.
4) La composición de la corriente extracto.

5) Los caudales de extracto y refinado.
6) La cantidad de disolución retenida.
7) Las coordenadas del polo.
8) El número de etapas ideales necesario.

Nota:

Represéntese en el diagrama triangular rectangular la línea residual, o de refinado con las coordenadas y dimensiones siguientes:

$$x \equiv \frac{\text{kg aceite}}{\text{kg totales}} \quad ; \quad x_S \equiv \frac{\text{kg benceno}}{\text{kg totales}}$$

Solución:

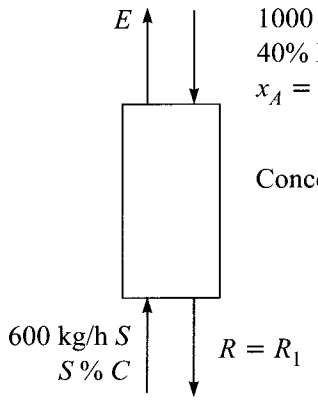


Diagrama triangular rectangular (Figura 1).

Curva de residuo:

$$\text{(I):} \quad \frac{\text{kg aceite } (C)}{\text{kg disolución}}$$

$$\text{(II):} \quad \frac{\text{kg disolución retenida}}{\text{kg inerte } (B)}$$

$$\text{(I)(II)} = \frac{\text{kg aceite } (C)}{\text{kg disolución}} \frac{\text{kg disolución}}{\text{kg inerte } (B)} = \frac{\text{kg aceite } (C)}{\text{kg inerte } (B)} \equiv \text{(III)}$$

$$\text{(II)} + 1 = \frac{\text{kg disolución}}{\text{kg inerte}} + 1 = \frac{\text{kg inerte} + \text{kg disolución}}{\text{kg inerte}} = \frac{\text{kg totales}}{\text{kg inerte}} \equiv \text{(IV)}$$

$$\text{(II)} - \text{(III)} = \frac{\text{kg disolución}}{\text{kg inerte}} - \frac{\text{kg aceite}}{\text{kg inerte}} = \frac{\text{kg benceno}}{\text{kg inerte}} \equiv \text{(V)}$$

$$\frac{\text{(III)}}{\text{(IV)}} = \frac{\text{(kg aceite/kg inerte)}}{\text{(kg totales/kg inerte)}} = \frac{\text{kg aceite}}{\text{kg totales}} \equiv \text{(VI)} \equiv x$$

$$\frac{\text{(V)}}{\text{(IV)}} = \frac{\text{(kg benceno/kg inerte)}}{\text{(kg totales/kg inerte)}} = \frac{\text{kg benceno}}{\text{kg totales}} \equiv \text{(VII)} \equiv x_S$$

Se construye la tabla siguiente:

(I) kg aceite / kg disolución	(II) kg disolución / kg inerte	(III) kg aceite / kg inerte
0,0	0,5	0,0
0,1	0,505	0,0505
0,2	0,515	0,1030
0,3	0,530	0,159
0,4	0,550	0,220
0,5	0,571	0,2855
0,6	0,595	0,357
0,7	0,620	0,434

(IV) kg totales / kg inerte	(V) kg benceno / kg inerte	(VI) kg aceite / kg totales	(VII) kg benceno / kg totales
1,05	0,5	0,0	0,476
1,505	0,4545	0,0336	0,302
1,515	0,412	0,068	0,272
1,530	0,371	0,1039	0,242
1,550	0,330	0,1419	0,213
1,571	0,2855	0,1817	0,1817
1,545	0,238	0,224	0,1492
1,620	0,186	0,268	0,1148

Curva de extracto: sobre la diagonal

a) R'_1: $\quad x_{R'_1} = \dfrac{C}{C+B} = 0{,}06$

$\overline{R'_1 S}$ con línea de residuo: $\quad R_1 \begin{cases} x_{R_1} = 0{,}042 & \therefore \quad 4{,}2\%C \\ (x_S)_{R_1} = 0{,}294 & \therefore \quad 29{,}4\%S \end{cases}$

$\overline{0{,}336}$

$0{,}664 \quad \therefore \quad 66{,}4\%B$

b) $\overline{BR_1} \Rightarrow E_1$: ($y_{E_1} = 0{,}12 \quad \therefore \quad 12\%C$; $(y_S)_{E_1} = 0{,}88 \quad \therefore \quad 88\%S$)

c) $\overline{S_0A} \Rightarrow T$

$$\left.\begin{array}{l} A\text{: } x_A = 0{,}4 \\ S_0\text{: } y_{S_0} = 0{,}05 \end{array}\right\} \Rightarrow T\text{: } z_T = \frac{Ax_A + S_0 y_{S_0}}{A + S_0} = \frac{(1000)(0{,}4) + (600)(0{,}05)}{(1000) + (600)} = 0{,}2687$$

$$(\approx 0{,}27) \quad \therefore \quad 26{,}87\%C$$

$$z_S = 0{,}3455 \quad \therefore \quad 34{,}55\%S$$

$$100 - (26{,}87 + 34{,}55) = 38{,}55\%B$$

d) $\overline{R_1T}$ con $\overline{CS} \Rightarrow E(y_E = 0{,}585 \quad \therefore \quad 58{,}5\%C \quad ; \quad (y_S)_E = 0{,}415 \quad \therefore \quad 41{,}5\%S)$

e) $A + S_0 = T = E + R \quad \therefore \quad 1000 + 600 = E + R$

$$Tz_T = Ey_E + Rx_R \qquad (1600)(0{,}2687) = E(0{,}585) + R(0{,}042)$$

$$\begin{cases} R = 932 \text{ kg/h} \\ E = 668 \text{ kg/h} \end{cases}$$

f) $R - A(1 - x_A) = 932 - (1000)(0{,}6) = 332$ kg/h

g) $\overline{S_0R}$ con $\overline{EA} \Rightarrow \Delta$:

$$x_\Delta = 0{,}033 \quad \therefore \quad 3{,}3\%C$$

$$(x_S)_\Delta = -0{,}827 \quad \therefore \quad -82{,}7\%S$$

$$(x_B)_\Delta = 100 - (3{,}3 - 82{,}7) = 179{,}4\%B$$

Analíticamente:

$$A - E = \Delta \quad \therefore \quad 1000 - 668 = 332 = \Delta$$

$$Ax_A - Ey_E = Ax_\Delta \quad \therefore \quad x_\Delta = \frac{\Delta x_A - Ey_E}{\Delta} = \frac{(1000)(0{,}4) - (668)(0{,}585)}{332} = 0{,}0277$$

$$A(x_S)_A - E(y_S)_E = \Delta(x_S)_\Delta \quad \therefore$$

$$(x_S)_\Delta = \frac{A(x_S)_A - E(y_S)_E}{\Delta} = \frac{(1000)(0) - (668)(0{,}415)}{(332)} = -0{,}835$$

Valores muy cercanos a los obtenidos gráficamente.

h) Número de etapas teóricas: entre 3 y 4.

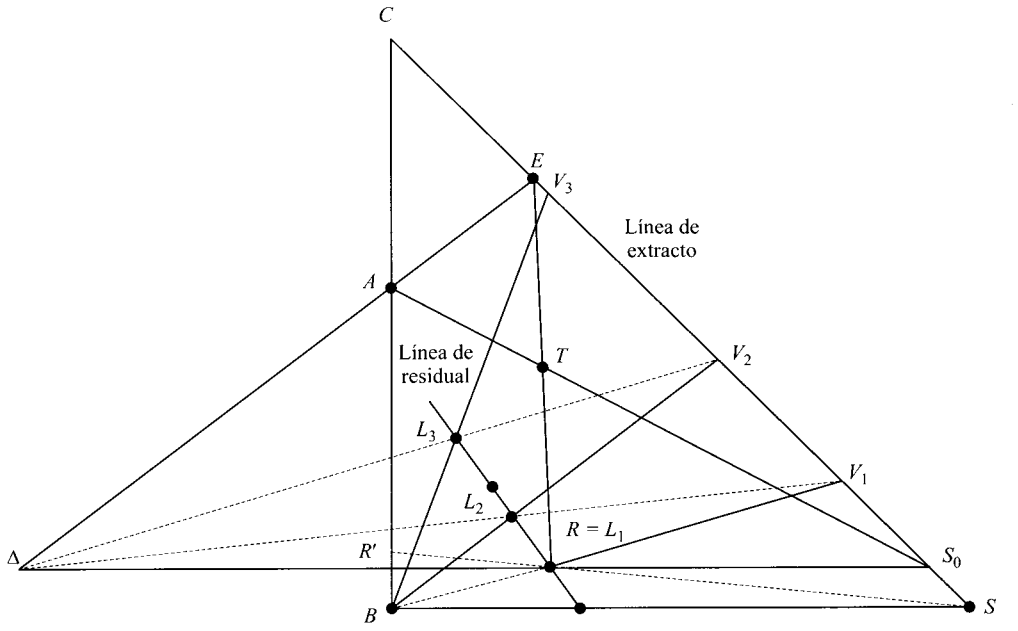

C
E
V_3
Línea de
extracto
A
Línea de
residual
T
V_2
L_3
V_1
L_2
$R = L_1$
R'
Δ
S_0
B
S

Figura 1

18 Absorción-desabsorción de mezclas binarias gaseosas

18.1. Una etapa de equilibrio

18.2. Columna constituida por una cascada de etapas de equilibrio

18.2.1. Caso particular. Los caudales de los componentes portadores, tanto de la fase líquida como en la gaseosa, permanecen constantes

18.3. Condiciones límites de operación

18.4. Caso de no isotermicidad

18.5. Mezclas diluidas. Método analítico

18.1. Una etapa de equilibrio

En la Figura 18.1.a) se representa de forma esquematizada una etapa de equilibrio n, en donde se pone en contacto la corriente gaseosa que penetra en la misma con un caudal V_{n-1} y una composición Y_{n-1}, y la corriente líquida de disolvente de caudal L_{n+1} y composición X_{n+1}. De la etapa sale la corriente gaseosa de caudal V_n y composición Y_n, y la líquida de caudal L_n y composición X_n. En el caso de la operación de absorción la transferencia de materia tiene lugar de la corriente gaseosa a la líquida y en el caso de la desabsorción, en sentido inverso.

En la Figura 18.1.b) se representa también, esquemáticamente, un sistema mezclador-separador, que sería el encargado de realizar la operación de absorción-desabsorción, en una única etapa de equilibrio representada en la Figura 18.1.a).

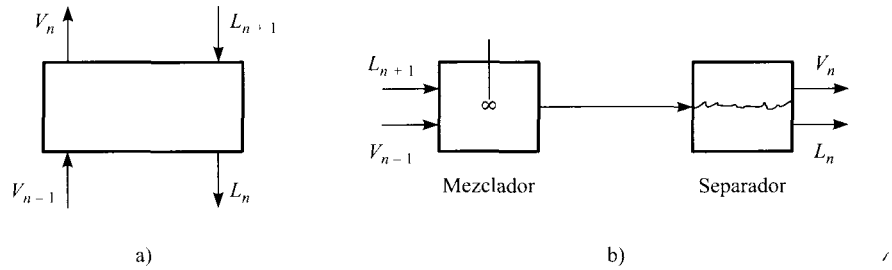


Figura 18.1. a) Representación esquematizada de una etapa de equilibrio, n, donde llevar a cabo la operación de absorción-desabsorción. b) Ídem del sistema mezclador-separador encargado de realizar la operación de absorción-desabsorción en una etapa de equilibrio.

Balances de materia:

La realización de los balances de materia global y de componente nos llevaría a las siguientes ecuaciones:

$$L_{n+1} + V_{n-1} = V_n + L_n \quad \therefore \quad V_{n-1} - L_n = V_n - L_{n+1} \qquad [18.1]$$

$$L_{n+1}x_{n+1} + V_{n-1}y_{n-1} = V_n y_n + L_n x_n \qquad [18.2]$$

$$\therefore \quad V_{n-1}y_{n-1} - L_n x_n = V_n y_n - L_{n+1}x_{n+1} \qquad [18.3]$$

donde:

x_{n+1} = Fracción molar del componente transferible en la fase líquido que sale de la etapa $n + 1$.

x_n = Ídem que sale de la etapa n.

y_{n-1} = Fracción molar del componente transferible en la fase gaseosa que sale de la etapa $n - 1$.

y_n = Ídem que sale de la etapa n.

En el caso en que el caudal de componente portador tanto en la fase líquida, L', como en la fase gaseosa, V', permanezca constante, la Ecuación [18.3] tomará la forma siguiente:

$$V'Y_{n-1} - L'X_n = V'Y_n - L'X_{n+1} \qquad [18.4]$$

que reorganizada, podrá escribirse nuevamente como se indica a continuación:

$$V'(Y_{n-1} - Y_n) = L'(X_n - X_{n+1}) \qquad [18.5]$$

$$\frac{Y_{n-1} - Y_n}{X_n - X_{n+1}} = \frac{L'}{V'} \quad \therefore \quad \frac{Y_n - Y_{n-1}}{X_n - X_{n+1}} = -\frac{L'}{V'} \qquad [18.6]$$

donde las concentraciones Y, y X, vienen expresadas como razones molares o másicas dependiendo de que los caudales V' y L', vengan expresados en moles o kilogramos por unidad de tiempo.

La representación gráfica en un diagrama Y frente a X en el caso de que la línea de equilibrio fuera recta, se da en la Figura 18.2. En la misma el punto A es el representativo de las condiciones de operación y la recta AC sería la representación de la línea de unión dada por la Ecuación [18.6]. Es claro que el punto C es de equilibrio, no obstante en una operación real solo se alcanzaría un punto tal como el B, de coordenadas (X'_n, Y'_n), tan cercano al equilibrio como seamos capaces de acercarnos a esas condiciones según el esquema de contacto para la transferencia que se haya diseñado.

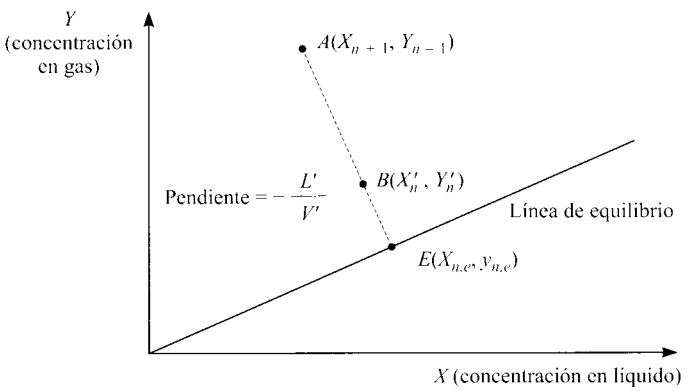


Figura 18.2. Representación gráfica en diagrama Y frente a X, de la línea de equilibrio, el punto A representativo de la condición de operación y la línea de unión AC, que une el punto de operación con el correspondiente de equilibrio.

18.2. Columna constituida por una cascada de etapas de equilibrio

En la Figura 18.3 se representa de forma esquematizada una cascada de etapas de equilibrio, donde la corriente de caudal L_{N+1} y composición x_{N+1}, penetra en la columna descendiendo por las etapas de contacto, N, $N-1$ ... n ..., 2 y 1, en donde se pone en contacto en contracorriente , con la corriente de caudal V_0, y composición y_0, entrante por la base de la columna y ascendiendo por las etapas de contacto 1, 2 ..., n, ... $N-1$ y N. Por L_1 y x_1 se representarán el caudal y la concentración de la corriente L saliente por la base de la columna, y por V_N, e y_N, el caudal y concentración de la corriente V, saliente por el tope de la columna.

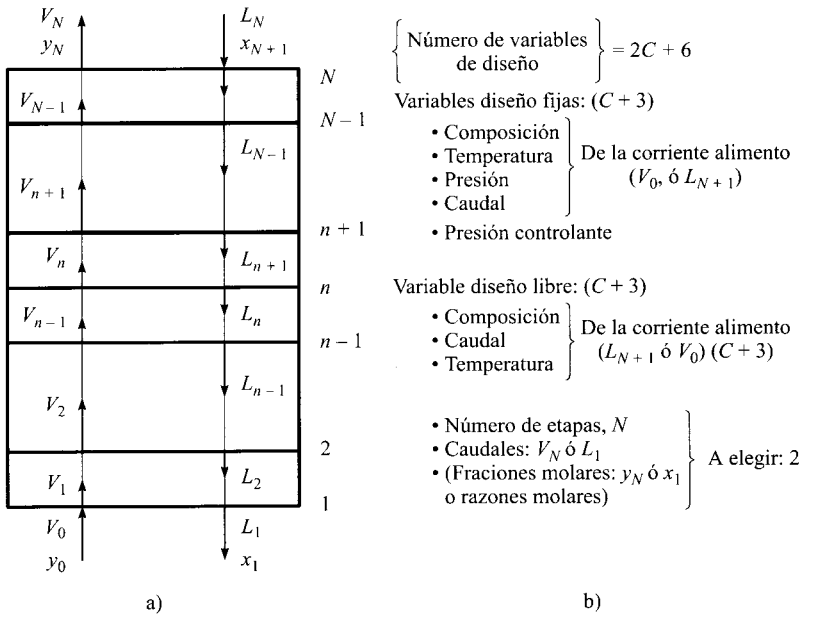


Figura 18.3. a) Representación esquematizada de una cascada de etapas de equilibrio donde llevar a cabo una operación de absorción o de desabsorción de una mezcla binaria.
b) Resumen de expresiones indicativas de número de variables de diseño, repartidas entre las correspondientes fijas o libres.

18.2.1. Caso particular. Los caudales de los componentes portadores, tanto en la fase líquida como en la gaseosa, permanecen constantes

En este caso podemos utilizar razones molares, que para las fases gas y líquida, vendrán dadas por las expresiones siguientes:

$$Y = \frac{p}{P - p} \qquad X = \frac{c}{C_t - c} \qquad [18.7]$$

donde:

p = Presión parcial de componente transferible en la fase gaseosa, V.
P = Presión total de la fase gaseosa, V.
Y = Razón molar de componente transferible en la fase gaseosa, V.
c = Concentración de componente transferible en la fase líquida L.
c_t = Concentración total de la fase líquida L.

Balance de materia:

La realización de los correspondientes balances de materia global y de componente transferible nos llevaría a las siguientes ecuaciones:

$$\text{Total:} \quad V_0 - L_1 = \cdots = V_n - L_{n+1} = \cdots = V_N - L_{N+1} \qquad [18.8]$$

$$\text{Componente:} \quad V'Y_0 - L'X_1 = \cdots = V'Y_n - L'X_{n+1} = \cdots = V'Y_N - L'X_{N+1} \qquad [18.9]$$

$$\therefore \quad Y_n = \frac{L'}{V'} X_{n+1} + \left(Y_N - \frac{L'}{V'} X_{N+1} \right) \qquad [18.10]$$

Donde V' y L' representan los caudales de los correspondientes portadores en la fase gaseosa y en la líquida respectivamente.

La Ecuación [18.10] representa una línea recta de pendiente L'/V', constante y ordenada en el origen $\left(Y_N - \frac{L'}{V'} X_{N+1} \right)$.

En la Figura 18.4, se ha representado en diagrama Y frente a X:

— Línea de equilibrio para la absorción de una mezcla binaria.
— Línea de operación, AB, representativa de condiciones reales de operación.
— Y líneas de operación representativas de condiciones límites de operación:

- BC: Vertical, para la que $(L'/V') = \infty$ y el número de etapas teóricas se anula, es decir $N = 0$.
- BD: Inclinada, con un punto de contacto D con la línea de equilibrio, y para que (L'/V'), tiene un valor mínimo, y el número de etapas teóricas necesarias para realizar la separación por absorción será infinito, es decir $N = \infty$.

— Escalera representativa del número de etapas teóricas necesarias para realizar la operación de absorción.

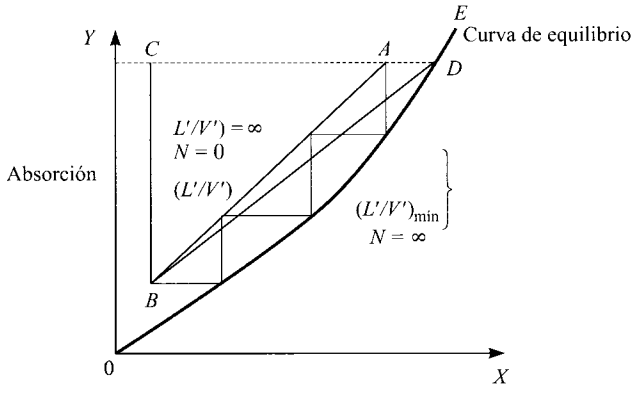


Figura 18.4. Representación gráfica en diagrama Y frente a X de la línea de equilibrio y de tres líneas de operación BA: Línea representativa de las condiciones reales de operación. BC: Vertical, para la que $(L'/V') = \infty$, y el número de etapas teóricas se anula, es decir $N = 0$. BD: Inclinada, con un punto de contacto, D, con la línea de equilibrio, y para la que (L'/V') tiene un valor mínimo. El número de etapas teóricas necesarias para realizar la separación por absorción sería infinito, es decir $N = \infty$. También se representa la escalera indicativa del número de etapas teóricas necesarias para realizar la operación de absorción.

En la Figura 18.5 se ha representado en diagrama Y frente a X:

— Línea de equilibrio para la desabsorción de una mezcla binaria.
— Línea de operación , $A'B'$, representativa de condiciones reales de operación.
— Y líneas de operación representativas de condiciones límites de operación:

- $A'C'$: Horizontal, para la que $(L'/V') = 0$, y el número de etapas teóricas necesario se anula, es decir $N = 0$.

- $A'D'$: Inclinada, con un punto de tangencia con la línea de equilibrio, y para la que (L'/V') tiene un valor máximo, siendo el número de etapas teóricas necesarias para realizar la operación de desabsorción, infinito, es decir $N = \infty$.

— Escalera representativa del número de etapas teóricas necesarias para realizar la operación de desabsorción.

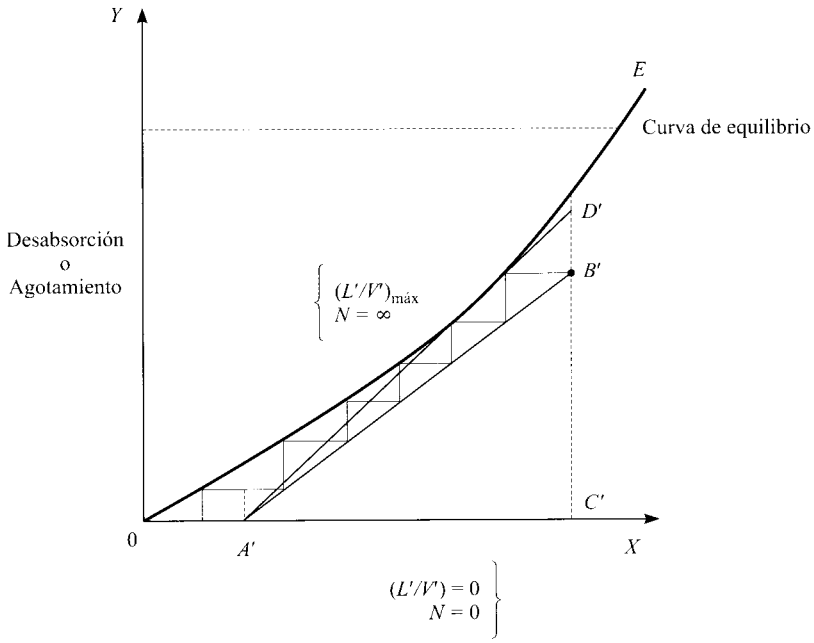


Figura 18.5. Representación gráfica en diagrama Y frente a X de la línea de equilibrio y de tres líneas de operación. $A'B'$: Línea representativa de las condiciones reales para la separación por desabsorción. $A'C'$: Línea horizontal, para la que $(L'/V') = 0$, y el número de etapas teóricas necesario se anula, es decir $N = 0$. $A'D'$: Línea inclinada, con un punto de tangencia con la línea de equilibrio y para la que (L'/V') tiene un valor máximo, siendo el número de etapas teóricas necesarias para realizar la separación, infinito, es decir $N = \infty$. También se representa la escalera indicativa del número de etapas teóricas necesarias para realizar la operación de desabsorción.

18.3. Condiciones límites de operación

A continuación, pasamos a resumir las condiciones límites de operación para realizar las operaciones tanto de absorción como de desabsorción o agotamiento.

- **Absorción:**

$$\left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{mín}} \text{ que conduce a } N = \infty$$

$$\left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{infinita}} \text{ que conduce a } N = 0$$

- **Desabsorción o agotamiento:**

$$\left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{máx}} \text{ que conduce a } N = \infty$$

$$\left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{nula}} \text{ que conduce a } N = 0$$

18.4. Caso de no isotermicidad

En aquellos casos para los que no se cumple la hipótesis de isotermicidad aplicada al diseño de columnas donde llevar a cabo las operaciones de absorción y desabsorción, no queda más remedio que tener en cuenta no solo los balances de materia sino también los entálpicos.

Balance entálpico:

Realizando los correspondientes balances entálpicos a través de una superficie de control que envuelva a toda la cascada o a parte de ella, se obtiene la siguiente expresión de caudal neto entálpico:

$$V_0H_0 - L_1h_1 = \cdots = V_nH_n - L_{n+1}h_{n+1} = \cdots = V_NH_N - L_{N+1}h_{N+1} \qquad [18.11]$$

donde:

H_0 = Entalpía específica de la corriente entrante V_0.
H_n = Entalpía específica de la corriente V_n saliente de la etapa n.
H_N = Entalpía específica de la corriente V_N saliente de la etapa N.
h_1 = Entalpía específica de la corriente L_1 saliente de la etapa 1.
h_{n+1} = Entalpía específica de la corriente L_{n+1} saliente de la etapa $n + 1$.
H_{N+1} = Entalpía específica de la corriente L_{N+1} entrante a la etapa N.

Reorganizando la Ecuación [18.10] y teniendo en cuenta que para el caso de mezclas diluidas puede admitirse la constancia de los caudales de portador tanto de la corriente gaseosa, V', como de la corriente líquida, L', si además utilizamos razones molares para expresar la concentración tanto de la corriente gaseosa, Y, como de la corriente líquida X, de la Ecuación [18.11] se podrían obtener las siguientes ecuaciones:

$$[V_N + V'(Y_n - Y_N)]H_n - [L_{N+1} + L'(X_{n+1} - X_{N+1})]h_{n+1} = V_NH_N - L_{N+1}h_{N+1} \qquad [18.12]$$

$$V_N(H_n - H_N) + V'(Y_n - Y_N)H_n = L_{N+1}(h_{n+1} - h_{N+1}) + L'(X_{n+1} - X_{N+1})h_{n+1} \quad \therefore \qquad [18.13]$$

$$\therefore \quad V_N(H_n - H_N) + L'(X_{n+1} - X_{N+1})(H_n - h_{N+1}) = L_{N+1}(h_{n+1} - h_{N+1}) \qquad [18.14]$$

Si representamos por c_L el calor molar del líquido, constante, a través de la columna, igual al valor medio, c'_L, que corresponda al disolvente puro para el intervalo de temperatura de la columna y por T^L la temperatura de la fase líquida, la Ecuación [18.14] tomaría la forma siguiente:

$$T^L = T^L_{N+1} + \frac{V_N}{L_{N+1}c'_L\,(H_n - H_N) + \dfrac{L'}{L_{N+1}c'_L}\,(H_n - h_{n+1})(X_{n+1} - X_{N+1})} \qquad [18.15]$$

donde:

T_n^L = Temperatura de la corriente líquida L_n que sale de la etapa n.

T_{N+1}^L = Temperatura de la corriente L_{N+1} entrante en la columna.

Y teniendo en cuenta la relación existente entre los caudales total V_N y de portador V' de la corriente gaseosa saliente de la etapa N, podremos escribir:

$$T_n^L = T_{N+1}^L + \frac{V'(1 + Y_N)}{L'(1 + X_{N+1})c'_L}(H_n - H_N) + \frac{H_n - h_{n+1}}{(1 + X_{N+1})c'_L}(X_{n+1} - X_{N+1}) \qquad [18.16]$$

Aplicada la ecuación al piso $n = 1$, si la temperatura T_1^L que resultase suponiendo $h_1 \cong h_N$ y $X_2 \cong X_1$, fuera muy diferente de T_2^L, el proceso sería no isotermo.

En tal caso, dando sucesivos valores al azar a X_{n+1}, comprendidos siempre entre X_1 y X_{N+1}, se calcularán los de Y_n con la ecuación de la recta de operación:

$$Y_n = \frac{L'}{V'}X_{n+1} + \left(Y_N - \frac{L'}{V'}X_{N+1}\right) \qquad [18.10]$$

Suponiendo la misma temperatura en dos pisos sucesivos para ambas fases:

$$T_n^L = T_{n+1}^L = T_n = T_{n+1}$$

donde:

T_n = Temperatura de la corriente gaseosa V_n, que sale de la etapa $n + 1$.

T_{n+1} = Temperatura de la corriente gaseosa V_{n+1} que sale de la etapa n.

Se evaluarán las entalpías h_{n+1} y H_n.

Se calcula a continuación la temperatura T_n^L, repitiendo los tanteos hasta que se produzca la coincidencia del valor supuesto y el calculado para T_n^L.

Para cada pareja de valores X_{n+1}, T_{n+1}^L, mediante las correspondientes isotermas de equilibrio se evaluarán los valores de equilibrio $Y_{e_{n+1}}$ que corresponda a cada X_{n+1} llegándose a una curva de equilibrio no isoterma, con la que puede operarse en el procedimiento de cálculo exactamente igual que como se hacía en el caso de que se cumpliera la hipótesis de isotermicidad.

En la Figura 18.6, en diagrama Y frente a X, se han representado distintas curvas de equilibrio isotermas a distintas temperaturas en línea continua, y con línea de trazos la curva de pseudoequilibrio no isoterma, que habrá que utilizarse para la realización de los cálculos pertinentes.

En la práctica, la Ecuación [18.16] puede expresarse en su forma mas reducida:

$$T_n^L = T_{n+1}^L + \frac{H_n - h_{n+1}}{(1 + X_{N+1})c'_L}(X_{n+1} - X_{N+1}) \qquad [18.17]$$

al ser $H_n \cong H_N$ y por consiguiente despreciable el segundo término del segundo miembro de la Ecuación [18.16].

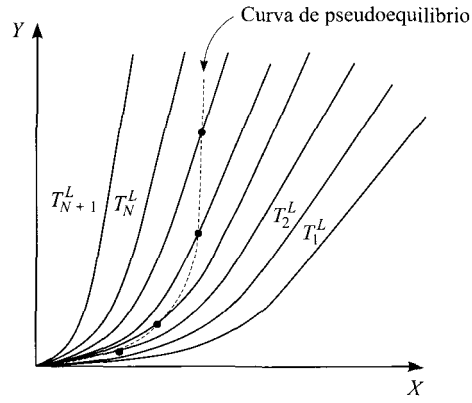


Figura 18.6. Representación gráfica en diagrama *Y* frente a *X* de distintas curvas de equilibrio isotermas a distintas temperaturas T^L_1, T^L_2, ..., T^L_N, y de la curva de pseudoequilibrio no isoterma.

18.5. Mezclas diluidas. Método analítico

En el caso particular de que la concentración de soluto en ambas fases sea reducida y que se cumpla la ley de Henry, podemos definir:

— Factor de absorción efectivo:

$$A = \frac{L/V}{K'} \qquad [18.18]$$

— Factor de desabsorción efectivo:

$$S = \frac{K'}{L/V} \qquad [18.19]$$

donde:

L/V = Es la razón de caudales de las fases líquida y gaseosa.
K' = La constante de la ley de Henry.

Se podría llegar a las siguientes expresiones:

$$\frac{Y_0 - Y_n}{Y_0 - Y_{N+1}} = \frac{A^{N+1} - A}{A^{N+1} - 1} \qquad [18.20]$$

$$\frac{X_{N+1} - X_1}{X_{N+1} - X_0} = \frac{S^{N+1} - S}{S^{N+1} - 1} \qquad [18.21]$$

y despejando N, se obtendría :

$$N = \frac{\ln\left[\left(1 - \frac{1}{A}\right)\frac{Y_0 - Y_{N+1}}{Y_N - Y_{N+1}} + \frac{1}{A}\right]}{\ln A} \qquad [18.22]$$

$$N = \frac{\ln\left[\left(1 - \frac{1}{S}\right)\frac{X_{N+1} - X_0}{X_1 - X_0} + \frac{1}{S}\right]}{\ln S} \qquad [18.23]$$

En la Figura 18.7 se ha representado gráficamente las soluciones de las dos ecuaciones anteriores $\frac{Y_0 - Y_N}{Y_0 - Y_{N+1}}$ frente a N, con parámetro A y , $\frac{X_{N+1} - X_1}{X_{N+1} - X_0}$ frente a N, con parámetro $S = 1/A$:

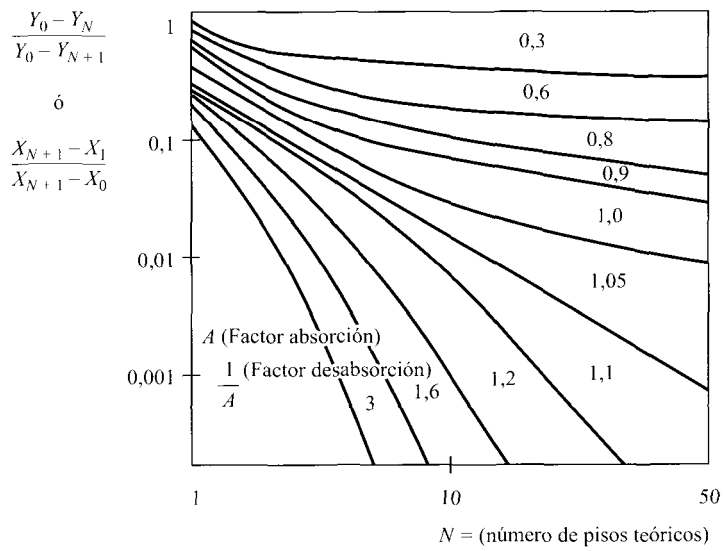


Figura 18.7. Representación gráfica de $\frac{Y_0 - Y_N}{Y_0 - Y_{N+1}}$ frente a N, con parámetro A, o, de $\frac{X_{N+1} - X_1}{X_{N+1} - X_0}$ frente a N, con parámetro $S = 1/A$.

La gráfica de la Figura 18.7 se puede utilizar si se dispone de ella conociendo el valor de la ordenada $\frac{Y_0 - Y_N}{Y_0 - Y_{N+1}}$, o, $\frac{X_{N+1} - X_1}{X_{N+1} - X_0}$ y el parámetro, A, o, $S = 1/A$, para determinar el número de etapas teóricas necesarias para efectuar la separación, N.

El problema inverso sería : conocida la abcisa N, y el parámetro A, o $S = 1/A$ encontrar la ordenada $\frac{Y_0 - Y_N}{Y_0 - Y_{N+1}}$, o, $\frac{X_{N+1} - X_1}{X_{N+1} - X_0}$.

EJEMPLO 18.1.

Se desea construir una instalación para producir 40 Tm/día de CO_2 disuelto por absorción de este compuesto, de un gas de chimenea procedente de un horno. La velocidad másica de gas portador es de 200 molkg/(h · m^2). La composición media del gas puede estimarse como 10,5% de CO_2, 0,3% de O_2, 0,2% de CO y 89,0% de N_2. El gas entra a la torre de absorción a 32,2 °C. Como absorbente se utilizará disolución 2 N de dietanolamina (DEA), que contendrá inicialmente 0,024 moles de CO_2 por mol de DEA y que se introducirá a la columna a 35 °C.

Se desea recuperar el 95% del CO_2 contenido en el gas, operando la columna con un caudal de disolvente igual a 1,2 veces el *mínimo*.

Calcular el número de etapas teóricas.

Peso molecular del disolvente = 105.

Hipótesis simplificativas:

i) Despréciese el intercambio de humedad entre gas y disolución.
ii) La columna es adiabática.
iii) El gas abandona la columna a la temperatura de entrada del líquido.
iv) Calor específico del líquido, constante para toda la columna = 1 Kcal/(kg · °C).
v) Calor liberado en la absorción del CO_2 sobre DEA = 15.970 Kcal/(mol kg de CO_2 absorbido).
vi) No hay intercambio de calor sensible entre líquido y vapor.
vii) La absorción se produce en cada sección de la columna a la temperatura del líquido en la misma y todo el calor liberado se invierte en calentar al líquido.

Datos de equilibrio para el sistema CO_2-DEA a varias temperaturas:

t, °C	35		40		45		48	
X	*p*	*Y*	*p*	*Y*	*p*	*Y*	*p*	*Y*
0,10					0,056	0,00007	0,095	0,00013
0,20	0,27	0,00035	0,54	0,0007	1,06	0,0014	1,5	0,002
0,30	2,24	0,00295	3,70	0,0049	6,3	0,0084	8,3	0,011
0,40	10,0	0,0133	14,4	0,0193	21,9	0,0296	28,2	0,0385
0,45			26,7	0,0367	40,7	0,0565	51,0	0,072
0,50	35,5	0,049	50,1	0,0705	73,2	0,1064	92,2	0,138
0,55			103	0,1570	147	0,2400	178	0,305

Solución:

(2)

$X_2 = 0{,}024$
35 °C
$L' = 1{,}2\ L'_{min}$
Recuperación = 95%
$M_{DEA} = 105$
$M_{CO_2} = 44$

(1) 40 Tm/día

32,2 °C
10,5% CO_2
0,3% O_2
0,2% CO
89% N_2
$V'/S = 200$ mol kg(h · m^2)

Condiciones de operación:

$$Y_1 = \frac{10{,}5}{89 + 0{,}2 + 0{,}3} = 0{,}117$$

$$X_2 = 0{,}024 \qquad Y_2 = 0{,}05Y_1 = (0{,}05)(0{,}117) = 0{,}00586$$

Cálculo de V':

$$40 \text{ Tm } CO_2/\text{día} \quad \therefore \quad \frac{40\,000}{(44)(24)} = 37{,}9 \text{ molkg } CO_2/\text{h}$$

Caudal de mezcla a tratar:

Gas inerte (portador): V'

$$m_{CO_2} = V'(Y_1 - Y_2) \quad \therefore \quad V' = \frac{m_{CO_2}}{Y_1 - Y_2} = \frac{37{,}9}{0{,}117 - 0{,}00589} = 341 \text{ molkg/h}$$

La determinación del caudal real de líquido requiere conocer el correspondiente mínimo y por consiguiente la composición de equilibrio a la salida del líquido y su temperatura.

Por tratarse de una absorción no isoterma y no conocerse la temperatura del líquido a la salida, será necesario suponer un valor para ésta. Suponemos así:

$$T_1^L = 45\,^{\circ}\text{C } A \text{ } 45\,^{\circ}\text{C la } X_{e_1} \text{ de equilibrio con } Y_1 = 0{,}117 \text{ será: } X_{e_1} = 0{,}505$$

Por lo que la pendiente de la línea de operación mínima se podrá expresar como sigue:

$$\left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{mín}} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_{e_1} - X_2} = \frac{0{,}117 - 0{,}00566}{0{,}505 - 0{,}024} = 0{,}231$$

$$L'|_{\text{mín}} = \left.\frac{L'}{V'}\right|_{\text{mín}} V' = (0{,}231)(341) = 78{,}8 \text{ molkg DEA/h}$$

$$L'|_{\text{real}} = 1{,}2 \cdot L'|_{\text{mín}} = (1{,}2)(78{,}8) = 94{,}5 \text{ molkg DEA/h}$$

Cálculo de X_1:

$$Y_1 - Y_2 = \frac{L'}{V'}(X_1 - X_2) \quad \therefore \quad 0{,}117 - 0{,}00586 = \frac{94{,}5}{341}(X_1 - 0{,}024)$$

$$\therefore \quad X_1 = 0{,}406$$

Velocidad másica de portador gaseoso: $\dfrac{V'}{S} = 200$ molkg/h

$$S = \frac{V'}{(V'/S)} = \frac{341}{200} = 1{,}71 \text{ m}^2 \quad \therefore \quad D = \sqrt{\frac{S}{\pi/4}} = \sqrt{\frac{1{,}71}{0{,}785}} = 1{,}47 \text{ m}$$

Distribución de temperaturas a lo largo de la columna:
Se realiza un balance entálpico:

$$L'(X - X_2)\Delta H_r = LC_p(T^L - T_2^L) \quad \therefore \quad (94{,}5)(X - 0{,}024)(15\,970) = L(1)(T^L - 35) \qquad (1)$$

Aquí L será el caudal de líquido a la entrada en kg/h más el CO_2 absorbido.
Supongamos $\rho = 1000$ kg/m^3.
Disolución 2 N de DEA:

$$2 \text{ molkg DEA/m}^3 \quad \therefore \quad 2 \text{ molkg DEA/1000 kg disolución} = \frac{(2)(105)}{(1000)} \text{ kg DEA/kg} =$$

$$= 210 \text{ kg DEA/1000 kg disolución}$$

Entra: DEA, Agua y CO_2

DEA: $(94{,}5)(105) = 9922$ kg/h

AGUA: $(94{,}5)(105)\dfrac{(790)}{(210)} = 37\,130$ kg/h

CO_2: $(0{,}024)(94{,}5)(44) = 98{,}8$ kg/h

TOTAL: 47 150,8 kg/h

Caudal de CO_2 total absorbido por la columna (en kg/h):

$$L'(X_1 - X_2)(44) = (94{,}5)(0{,}426 - 0{,}024)(44) = 1671 \text{ kg/h}$$

Como $1671 \ll 47\,052$, puede tomarse un valor medio para toda la columna:

$$L = 47\,150{,}8 + \frac{1}{2}(1671) = 47\,150{,}8 + 835{,}5 = 47\,986{,}3$$

y sustituyendo en la Ecuación (1) se tiene:

$$(94{,}5)(X - 0{,}024)(15\,970) = (47\,986{,}3)(1)(T^L - 35) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad 150\,916{,}5(X - 0{,}024) = 47\,986{,}3(T^L - 35) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad T^L = \frac{150\,916{,}5}{47\,986{,}3}(X - 0{,}024) + 35 = 31{,}5(X - 0{,}024) + 35$$

Dando valores a X entre $X_1 = 0{,}426$ y $X_2 = 0{,}024$ se tiene:

X	0,024	0,1	0,2	0,3	0,4	0,426
T	35	37,4	40,5	43,7	46,8	47,7

Como $(T_1^L)_{\text{supuesto}} = 45\,^{\circ}\text{C} \neq 47{,}7$, habrá que repetir los cálculos para $T_1^L = 48 \cong 47{,}7$. Los resultados obtenidos se dan a continuación:

$$X_{e_1} = 0{,}490 \quad ; \quad L'_{\text{mín}} = 81{,}2 \text{ molkg DEA/h}$$

$$L'_{\text{real}} = 97{,}4 \text{ molkg DEA/h} \quad ; \quad X_1 = 0{,}414$$

El balance entálpico y la distribución de temperatura no variarán prácticamente del primero al segundo tanteo, por lo que se conservan los valores obtenidos.

Se traza la curva de pseudoequilibrio tomando los puntos en las isotermas correspondientes para cada valor de X (Figura 1).

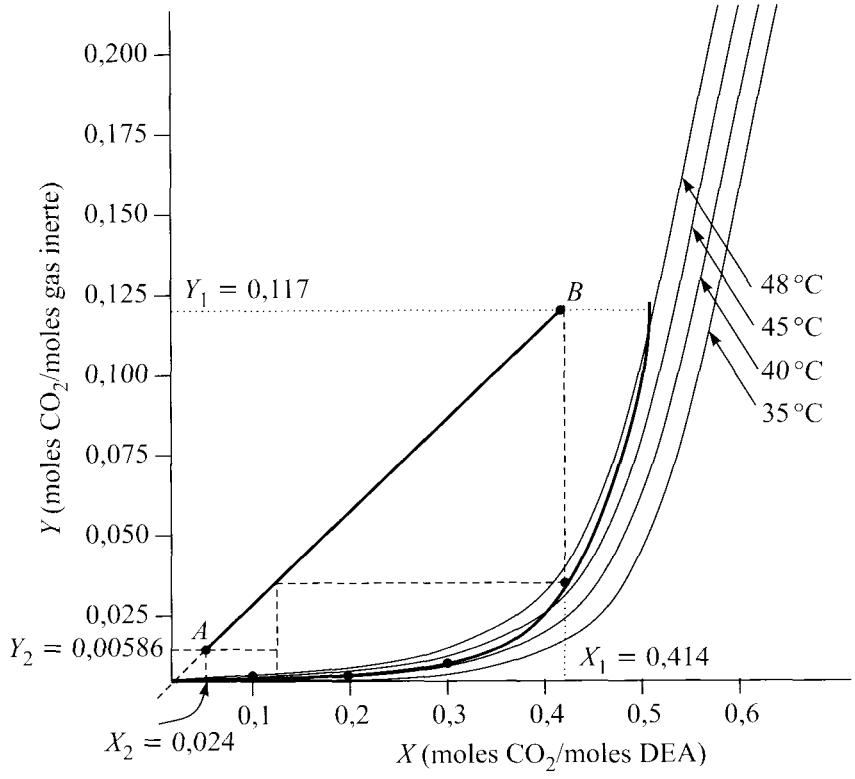


Figura 1

Se obtiene que:

Número de etapas teóricas = 1,7

19 Adsorción y desadsorción

19.1. Introducción

19.2. Adsorción-desadsorción en una sola etapa de contacto

19.3. Adsorción en varias etapas en serie con porciones distintas del mismo adsorbente

19.4. Adsorción en una cascada de etapas de equilibrio con flujo de fases en contracorriente

19.5. Desadsorción en una cascada de etapas de equilibrio con flujo de fases en contracorriente

19.6. Caso particular

19.7. Adsorción y desadsorción de mezclas binarias
- 19.7.1. Adsorción en una etapa de equilibrio
- 19.7.2. Adsorción en varias etapas de equilibrio en serie con porciones distintas del mismo adsorbente
- 19.7.3. Adsorción con enriquecimiento en contracorriente
- 19.7.4. Adsorción con reflujo

19.8. Ejemplos

19.1. Introducción

La adsorción es una operación de separación que aprovecha las fuerzas superficiales de los sólidos adsorbentes para retener sobre su superficie y, por consiguiente, concentrar determinadas sustancias de la fase fluida los *adsorbatos*, con la que se encuentran en contacto.

Los *adsorbentes* son sólidos porosos con elevadas superficies internas. Suelen ser granulares, con tamaños que oscilan entre 1 cm y 50 micras, y superficie específica comprendida entre 150 y 1000 m^2/g. La selectividad del adsorbente va a depender más que de su composición química, del método para su producción e historia.

Si una vez verificada la adsorción posteriormente se deseara recuperar el adsorbato, o solamente regenerar el adsorbente, para una nueva operación, se procederá a realizar la desadsorción u operación inversa a la adsorción, tratando la fase sólida adsorbente-adsorbato con otra fase fluida selectiva del componente adsorbido. En el caso de que la adsorción-desadsorción fuera líquido-sólido, la nueva fase sería un disolvente muy selectivo por el adsorbato; por el contrario en el caso gas-sólido, reduciendo la presión parcial sobre el adsorbente, haciendo circular a través del sólido vapor de agua, o aire caliente.

En muchas decoloraciones en que el colorante adsorbido carece de valor, se regenera el adsorbente, eliminando el adsorbato por oxidación, debiéndose reactivar posteriormente el mismo.

Considérese la adsorción o desadsorción de un solo componente para la que se cumplan las siguientes hipótesis simplificativas:

Si la mezcla es líquida, que la cantidad del líquido retenido por el adsorbente sea despreciable; que los efectos térmicos sean reducidos como que se pueda considerar una temperatura media de operación constante; y que el adsorbente sea totalmente insoluble en el líquido.

Si la mezcla es gaseosa, que la presión total permanezca prácticamente constante y que los efectos térmicos sean también despreciables.

A continuación pasamos a considerar las formas de contacto siguientes:

— Una etapa de contacto.
— Varias etapas de contacto con porciones distintas del mismo adsorbente.
— Una cascada de etapas de contacto con flujo de fases en contracorriente.

19.2. Adsorción-desadsorción en una sola etapa de contacto

En la Figura 19.1 se representa de forma esquemática una etapa de contacto donde la corriente fluida alimento con caudal molar o másico de portador V' y composición en componente transferible Y_0 se mezcla con la corriente entrante de sólido granular adsorbente con caudal molar o másico de portador L' y composición X_0. Una vez que se alcanza el equilibrio, de la etapa salen la corriente fluida con caudal de portador V' y composición de componente transferible Y_1 y la de sólido granular con caudal de portador L' y composición X_1.

Las composiciones X_0 y X_1 vienen expresadas como razones molares o másicas de componente transferible (adsorbato) a componente portador (adsorbente) en la fase sólida, a la entrada y a la salida de la etapa respectivamente. Análogamente, Y_0 e Y_1 también se expresan como razones molares o másicas de componente transferible (adsorbato) a componente portador fluido que lo contiene, a la entrada y a la salida de la etapa, respectivamente.

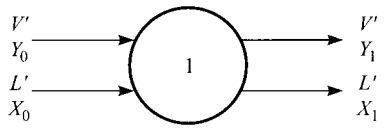


Figura 19.1. Representación esquematizada de una etapa de contacto donde se verifica la operación de separación por adsorción. La corriente fluida (V', Y_0) se pone en contacto con la de sólido granular adsorbente (L', X_0) dando lugar a las corrientes (V', Y_1) y (L', X_1), fluida y de sólido granular respectivamente, en equilibrio.

Realizando un balance de materia para el componente transferible , que sobre el sólido se conoce como adsorbato, tenemos:

$$V'(Y_0 - Y_1) = L'(X_1 - X_0) \quad \therefore \quad \frac{Y_0 - Y_1}{X_0 - X_1} = -\frac{L'}{V'} \qquad [19.1]$$

Ecuación de una línea recta de pendiente $-L'/V'$, razón de caudales de portadores en fase sólida y fluida respectivamente.

La representación gráfica en diagrama Y frente a X de la Ecuación [19.1] así como de la línea de equilibrio para el reparto del componente transferible entre las corrientes fluidas y sólido granular se da en la Figura 19.2. En la misma, A representa la condición de operación; B, la correspondiente de equilibrio; y F, la condición real alcanzada en la separación con una sola etapa, que será tan cercana a la de equilibrio como eficaz sea el método de contacto elegido.

De forma análoga en la Figura 19.3, se representa para el caso de la operación de desadsorción, la línea de equilibrio, y la Ecuación [19.1] que conectará la condición de operación, $C(X'_0, Y'_0)$ con la de equilibrio, $D(X'_1, Y'_1)$.

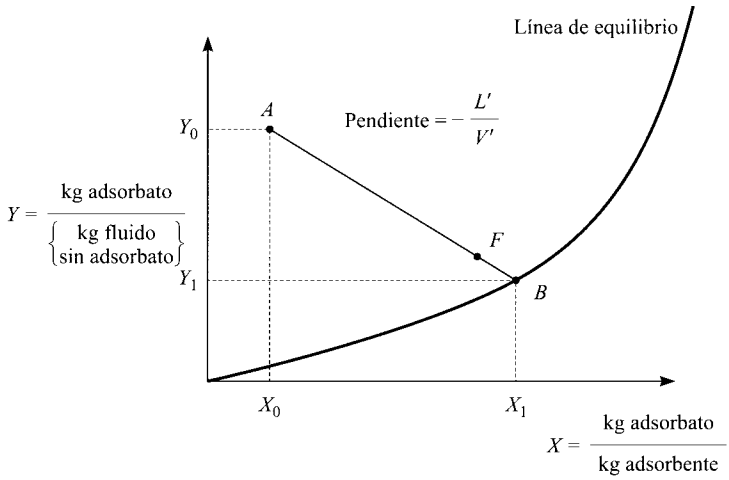


Figura 19.2. Representación gráfica en diagrama Y frente a X de: 1) Línea de equilibrio para el reparto del componente transferible entre la corriente fluida y la sólida granular; 2) Línea de unión AB; 3) Condición de operación A (Y_0, X_0); 4) Condición de equilibrio B(Y_1, X_1); 5) Condición de contacto real F.

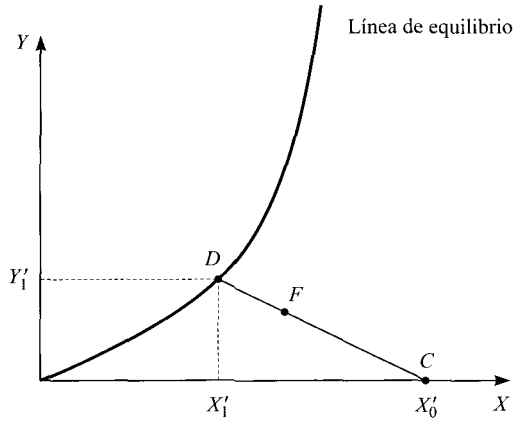


Figura 19.3. Representación gráfica en diagrama *Y* frente a *X*, de: 1) Línea de equilibrio para el reparto del componente transferible entre la corriente fluido y la sólido granular; 2) Línea de unión *CD*; 3) Condición de operación *C*; 4) Condición de equilibrio *D*; 5) Condición de contacto real *F*.

19.3. Adsorción en varias etapas con porciones distintas del mismo adsorbente

En la Figura 19.4 se representa, en forma esquematizada, la operación de adsorción en varias etapas en serie con porciones distintas del mismo adsorbente. La corriente entrante fluida de caudal de portador V' y composición Y_0, se pone en contacto con la de sólido granular adsorbente de caudal de portador L'_1 y composición X_0. Una vez alcanzado el equilibrio, de la etapa 1, salen la corriente fluida con caudal de portador V' y composición de componente transferible Y_1 y la de sólido granular, con caudal de portador L'_1 y composición X_1. La corriente fluida saliente de la etapa 1 se mezcla con la corriente entrante de sólido granular, (L'_2, X_0), en la etapa 2. Alcanzado el equilibrio, de la etapa 2 salen la corriente fluida con caudal de portador V' y composición de componente transferible Y_2 y la de sólido granular, con caudal de portador L'_2 y composición X_2, y así sucesivamente.

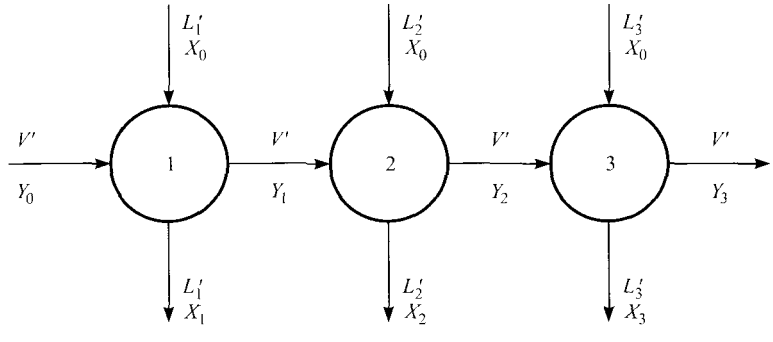


Figura 19.4. Representación gráfica esquematizada de varias etapas en serie con porciones distintas del mismo adsorbente, donde llevar a cabo la operación de separación por adsorción. La corriente fluida (V', Y_0) se pone en contacto en la etapa 1, con la de sólido granular (L'_1, X_0), dando lugar a las corrientes (V', Y_1) y (L'_1, X_1) fluida y de sólido granular respectivamente, en equilibrio. La corriente fluida saliente de la etapa 1, penetra en la 2 poniéndose en contacto con la de sólido granular (L'_2, X_0), dando lugar a las corrientes (V', Y_2) y (L'_2, X_2) fluida y de sólido granular respectivamente, en equilibrio, y así sucesivamente.

Realizando un balance de materia para el componente transferible, tenemos:

Etapa 1: $$V'(Y_0 - Y_1) = L'_1(X_1 - X_0) \quad [19.2]$$

Etapa 2: $$V'(Y_1 - Y_2) = L'_2(X_2 - X_0) \quad [19.3]$$

Etapa 3: $$V'(Y_2 - Y_3) = L'_3(X_3 - X_0) \quad [19.4]$$

donde:

$X_0, X_1, X_2, X_3, \ldots$ = Son las razones molares o másicas de transferible a portador en fase sólida.

$Y_0, Y_1, Y_2, Y_3, \ldots$ = Ídem en la fase fluida.

Transformando las Ecuaciones [19.2], [19.3] y [19.4], se obtiene respectivamente.

$$\frac{Y_0 - Y_1}{X_0 - X_1} = -\frac{L'_1}{V'} \qquad \text{recta de pendiente: } -\frac{L'_1}{V'} \quad [19.5]$$

$$\frac{Y_1 - Y_2}{X_0 - X_2} = -\frac{L'_2}{V'} \qquad \text{recta de pendiente: } -\frac{L'_2}{V'} \quad [19.6]$$

$$\frac{Y_2 - Y_3}{X_0 - X_3} = -\frac{L'_3}{V'} \qquad \text{recta de pendiente: } -\frac{L'_3}{V'} \quad [19.7]$$

Ecuaciones [19.5], [19.6] y [19.7] representativas de líneas de pendientes $-\frac{L'_1}{V'_1}$, $-\frac{L'_2}{V'_2}$ y $-\frac{L'_3}{V'_3}$, respectivamente, que ponen en contacto los puntos representativos de las condiciones de operación (Y_0, X_0), (Y_1, X_0) e (Y_2, X_0) con los correspondientes de equilibrio: (Y_1, X_1), (Y_2, X_2) y (Y_3, X_3).

En la Figura 19.5 se da la representación gráfica en diagrama Y frente a X, de las líneas de equilibrio y de unión, las condiciones de operación, puntos: A, B y C y las condiciones de equilibrio, puntos: D, E y F.

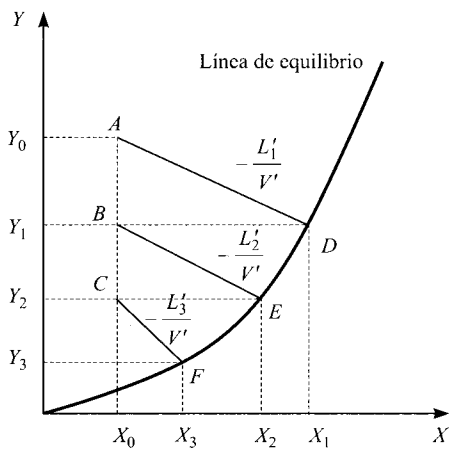


Figura 19.5. Representación gráfica en diagrama Y frente a X, de: 1) Línea de equilibrio; 2) Líneas de unión: *AD*, *BE* y *CF*; 3) Condiciones de operación: *A*, *B*, *C*; 4) Condiciones de equilibrio: *D*, *E*, *F*.

19.4. Adsorción en una cascada de etapas de equilibrio con flujo de fases en contracorriente

La corriente de sólido granular de caudal L_0 y composición X_0 se introduce en la columna descendiendo desde el tope de la misma hasta la base, pasando por las etapas N, $N-1$, ..., n, ..., 2 y 1 en donde se pone en contacto con la corriente fluida ascendente que penetra por la base de la columna con caudal V_0 y composición Y_0 y asciende atravesando las etapas 1, 2, ..., n, ..., $N-1$ y N.

Los caudales de portador en fase fluida y sólida granular serán, respectivamente, V' y L', que permanecerán constantes en toda la columna.

En la Figura 19.6 se representa de forma esquematizada una cascada de etapas de contacto donde verificar la operación de adsorción-desadsorción y en donde el flujo de fases es en contracorriente.

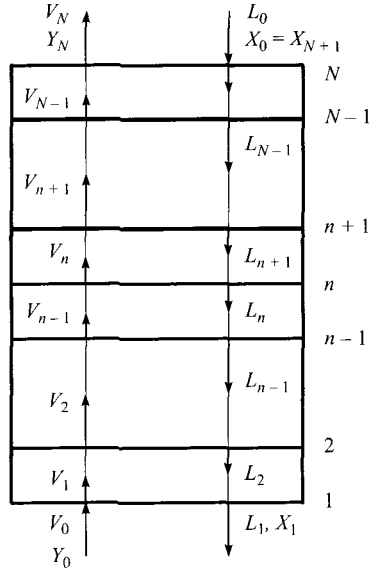


Figura 19.6. Representación gráfica esquematizada de una cascada de equilibrio con flujo de fases en contracorriente donde llevar a cabo una operación de adsorción-desadsorción. L_0, L_N, ..., L_n, ..., L_2 y L_1: Caudales respectivos de sólido granular entrante y descendente de las etapas N, ..., n, ..., 1. V_0, V_1, V_2, ..., V_n, ..., V_N: Caudales respectivos de fase fluida, entrante y saliente de las etapas 1, 2, ..., n, ..., y N.

La realización de un balance de materia de componente transferible a través de una superficie de control que envuelva a la columna completa nos lleva a la siguiente ecuación:

$$V'(Y_0 - Y_N) = L'(X_{N+1} - X_1) \qquad [19.8]$$

Análogamente, si la superficie de control solo incorpora un tramo de columna, desde la base hasta la etapa n, tendremos:

$$V'(Y_0 - Y_n) = L'(X_{n+1} - X_1) \qquad [19.9]$$

Ecuación [19.9] representativa de una línea recta con pendiente L'/V', o recta de operación.

En la Figura 19.7, se ha representado en diagrama Y frente a X:

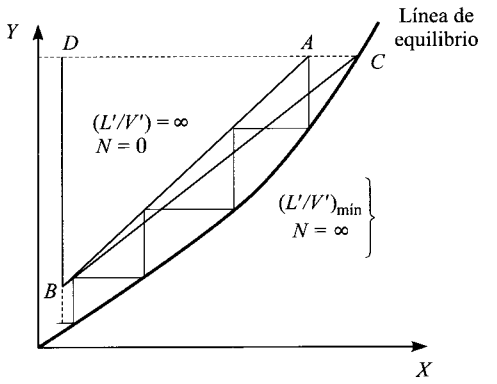


Figura 19.7. Representación gráfica en diagrama *Y* frente a *X*, de: 1) Línea de equilibrio para el reparto de componente transferible entre la fase fluida y la sólida granular; 2) Líneas de operación: *AB*: representativa de condiciones reales de operación. *CB*: representativa de condición límite de operación

$$\left.\begin{matrix} L'/V'|_{mín} \\ N = \infty \end{matrix}\right\}$$

DB: representativa de condición límite de operación:

$$\left.\begin{matrix} L'/V'|_{=\infty} \\ N = 0 \end{matrix}\right\}$$

3) Escalera trazada entre las líneas de operación real y de equilibrio, representativa del número de etapas de contacto donde llevar a cabo la operación de adsorción.

— Línea de operación real *AB*.
— Línea de operación *CD*, con un punto de contacto con la línea de equilibrio, el *C*, de pendiente $L'/V'|_{mín}$, y que llevaría a un número infinito de etapas de equilibrio $N = \infty$.
— Línea de operación *DB*, de pendiente $L'/V'|_{=\infty}$, y que llevaría a un número nulo de etapas de equilibrio $N = 0$.
— Escalera representativa del número de etapas de contacto donde llevar a cabo la operación de adsorción, construida entre la línea de equilibrio y la correspondiente real de operación.

19.5. Desadsorción en una cascada de etapas de equilibrio con flujo de fases en contracorriente

En la Figura 19.8, se representa en diagrama *Y* frente a *X*:

— Línea de equilibrio.
— Línea de operación *A'B'*, representativa de las condiciones reales de operación.
— Línea de operación *A'C'*, con un punto de contacto *C'*, con la línea de equilibrio, con pendiente: $L'/V'|)_{máx}$, y número de etapas de equilibrio infinito $N = \infty$.
— Línea de operación *A'D'*, de pendiente $L'/V'|_{=0}$ y número de etapas de equilibrio nulo $N = 0$.
— Escalera representativa del número de etapas de equilibrio para condiciones reales, trazada entre la línea de operación *A'B'* y la de equilibrio.

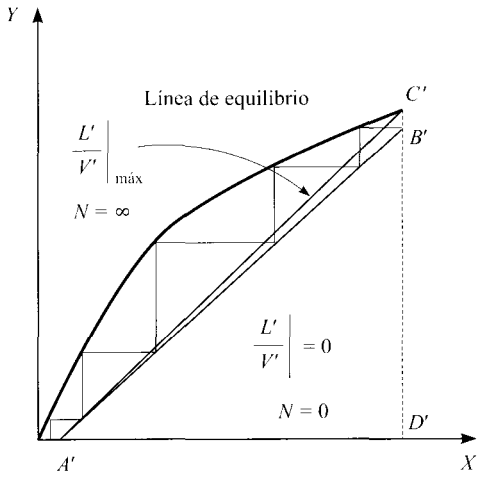


Figura 19.8. Representación gráfica en diagrama Y frente a X, de: 1) Línea de equilibrio; 2) Línea de operación $A'B'$; 3) Línea de operación límite $A'C'$ con $L'/V'|_{máx}$ y $N = \infty$; 4) Línea de operación límite $A'D'$ con $L'/V'|_{=0}$ y $N = 0$; 5) Y la escalera representativa del número de etapas de equilibrio donde llevar a cabo la operación de desadsorción, trazada entre la línea de operación real y la de equilibrio.

19.6. Caso particular

En el caso en que la línea de equilibrio fuera recta, es decir:

$$Y = K'X \qquad [19.10]$$

de forma análoga a como se hizo en el caso de absorción-desabsorción de un solo componente, teniendo en cuenta los factores de adsorción y desadsorción se llegaría a las ecuaciones:

$$\frac{Y_0 - Y_N}{Y_0 - Y_{N+1}} = \frac{\left(\frac{L'/V'}{K'}\right)^{N+1} - \left(\frac{L'/V'}{K'}\right)}{\left(\frac{L'/V'}{K'}\right)^{N+1} - 1} \qquad [19.11]$$

$$N = \frac{\ln\left[\left(1 - \frac{K'}{L'/V'}\right)\frac{Y_0 - Y_{N+1}}{Y_N - Y_{N+1}} + \frac{K'}{L'/V'}\right]}{\ln \frac{K'}{L'/V'}} \qquad [19.12]$$

En la Figura 19.9 en diagrama $\frac{Y_0 - Y_N}{Y_0 - Y_{N+1}}$ frente a N, con parámetro $\frac{L'/V'}{K'}$, se ha representado una familia de curvas, que podrán utilizarse para que una vez que se conozca el valor de la ordenada y el parámetro $\frac{L'/V'}{K'}$ obtener N, o viceversa, conocido N y el parámetro obtener la ordenada.

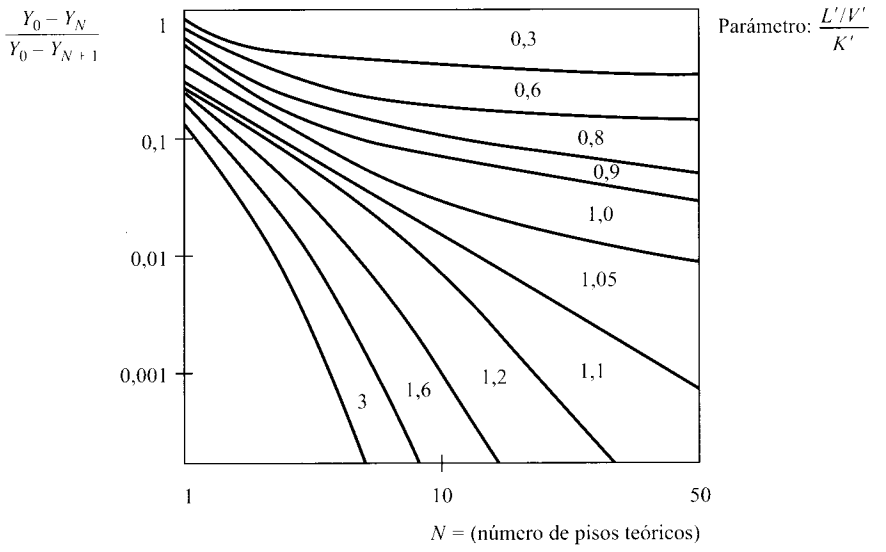


Figura 19.9. Representación gráfica en diagrama $\frac{Y_0 - Y_N}{Y_0 - Y_{N+1}}$ frente a N, con parámetro $\frac{L'/V'}{K'}$, de una familia de curvas representativas del caso particular de operación de adsorción-desadsorción con línea de equilibrio recta.

19.7. Adsorción y desadsorción de mezclas binarias

En este caso particular en el que los dos componentes de una mezcla binaria fluida se adsorben por un adsorbente, la operación de adsorción-desadsorción tiene un tratamiento similar al correspondiente caso de la operación de extracción líquido-líquido, equiparándose el adsorbente al disolvente extractor.

Los datos de equilibrio de los sistemas ternarios constituidos por los dos componentes B y C de la mezcla fluida y el adsorbente S, se representan en los mismos tipos de diagramas propuestos para la extracción líquido-líquido:

1) Triangular rectangular.
2) De distribución normal y frente a x.
3) De adsorbente H, h frente a y', x'.
4) De distribución sobre base libre de adsorbente y' frente a x'.

Todos estos diagramas se suponen isotermos e isobáricos, dada la notable influencia de la temperatura y de la presión en el fenómeno de la adsorción.

En el caso 1) las concentraciones de los componentes se expresan normalmente como fracciones gravimétricas, habida cuenta la frecuente dificultad de conocer el peso molecular del adsorbente. Las de componente C en la fase sólida: y, y en la fase fluida: x, se leen en ordenadas; las de adsorbente: y_s, x_s, se leen en abscisas, siendo la segunda siempre nula por suponerse que el adsorbente es totalmente fijo e insoluble; las del tercer componente: y_B, x_B, se calculan siempre por diferencia.

Las composiciones de las fases en equilibrio están conectadas por las líneas de reparto, encontradas mediante experimentación.

El factor de separación, o *selectividad*, vendrá dado por la relación:

$$\frac{y/y_B}{x/x_B}$$

correspondiente a los extremos de cualquier recta de reparto, y su valor deberá superar la unidad para que la aludida separación sea viable.

Hay que recordar que en algunos sistemas, al variar las concentraciones, se invierte la selectividad en virtud de un fenómeno análogo al del fenómeno azeotrópico en destilación.

19.7.1. Adsorción en una etapa de equilibrio

El tratamiento es similar al realizado en el Capítulo 16, Apartado 16.3.1 de extracción líquido-líquido.

19.7.2. Adsorción en varias etapas de equilibrio en serie con porciones distintas del mismo adsorbente

El tratamiento es similar al realizado en el Capítulo 16, Apartado 16.3.2 de extracción líquido-líquido.

19.7.3. Adsorción con enriquecimiento en contracorriente

El tratamiento es similar al realizado en el Capítulo 16, Apartado 16.3.4 de extracción líquido-líquido.

19.7.4. Adsorción con reflujo

El tratamiento es similar al realizado en el Capítulo 16, apartado 16.3.5 de extracción líquido-líquido.

19.8. Ejemplos

EJEMPLO 5.2.

Se desea diseñar una unidad de adsorción para secar aire utilizando gel de sílice en granos. Se considera que es factible el diseño de un lecho móvil en el que los granos de gel caigan desde la parte superior de la columna cilíndrica con flujo en mezcla a través de una cascada de etapas de equilibrio, mientras que el aire a secar fluya en contracorriente hacia arriba.

El aire entra en la columna con una velocidad másica de 0,129 kg aire seco/($m^2 \cdot s$) y una humedad absoluta de 0,002 kg agua/kg aire seco, saliendo de la misma con la humedad absoluta de 0,0001 kg agua/kg aire seco.

Experimentos realizados con el mismo sistema permitieron encontrar:

— Que el coeficiente volumétrico global de transferencia de materia referido a la fase gaseosa, $K_G a$, tiene un valor aproximadamente constante de 7,64 kg/(m^3 · s · atm).
— Que el coeficiente volumétrico individual de transferencia de materia referido a la fase sólida, tiene un valor, también aproximadamente constante de 0,964 kg/(m^3 · s · atm).
— Que las condiciones extremas que representan al sistema son las de equilibrio representadas por las coordenadas:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Condición de sólido} \\ \text{complemetamente seco}\end{matrix}\right\}: (Y_0 = 0,\ X_0 = 0)$$

$$\left\{\begin{matrix}\text{Condición de sólido} \\ \text{completamente humedecido}\end{matrix}\right\}: \left(Y_0 = 0{,}00267\ \frac{\text{kg agua}}{\text{kg aire seco}},\ X_0 = 0{,}084\ \frac{\text{kg agua}}{\text{kg aire seco}}\right)$$

Se pide calcular el número de etapas necesarias.
Los datos de equilibrio para el sistema están expresados como:

$Y\left[\frac{\text{kg agua}}{\text{kg aire seco}}\right]$ en fase gaseosa frente a $X\left[\frac{\text{kg agua}}{\text{kg gel seco}}\right]$ en la fase sólida, a la presión de 1 atm, se dan en la Figura 1.

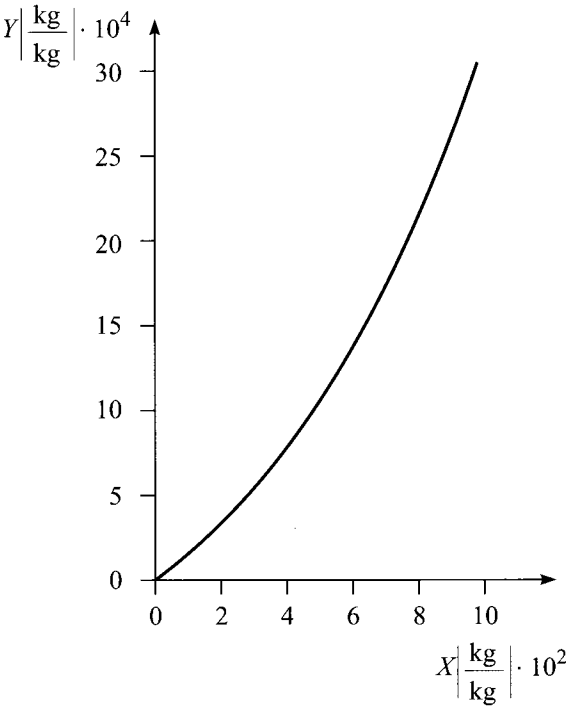
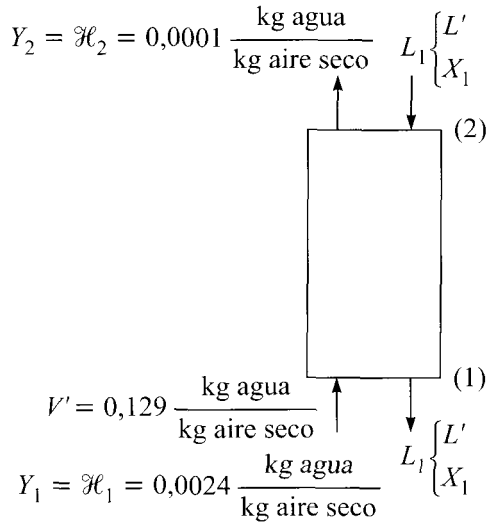


Figura 1. Concentración de agua en fase gaseosa, *Y*, frente a concentración de agua en el adsorbente, *X*.

Solución:



Condiciones extremas de operación:

$$(Y_0 = 0,\ X_0 = 0)$$
$$(Y_0 = 0{,}00267,\ X_0 = 0{,}084)$$

Condiciones reales de operación:

$$Y_1 = 0{,}0024$$
$$Y_2 = 0{,}001$$

Representación gráfica de la línea de operación:
Sobre la Figura 2 en la que se encuentra la línea de equilibrio se representan los puntos:

$$(Y_0 = 0,\ X_0 = 0)$$
$$(Y_0 = 0{,}00767,\ X_0 = 0{,}084)$$

que se unen mediante una línea recta. La recta de operación real será la correspondiente al tramo interceptado por la anterior recta y las paralelas al eje de abscisas con las cotas:

$$Y_2 = \mathcal{H}_2 = 0{,}0001$$
$$Y_1 = \mathcal{H}_1 = 0{,}0024$$

Pendiente de la línea de operación:

$$\frac{0{,}00267}{0{,}084} = m' = 0{,}0318$$

Cálculo analítico de la línea de operación:

$$V'(Y_1 - Y_2) = L'(X_1 - X_2) \quad \therefore \quad 0{,}129(0{,}00267 - 0) = L'(0{,}0084 - 0) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad L' = \frac{(0{,}129)(0{,}00267)}{(0{,}084)} = 4{,}11 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg adsorbente}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

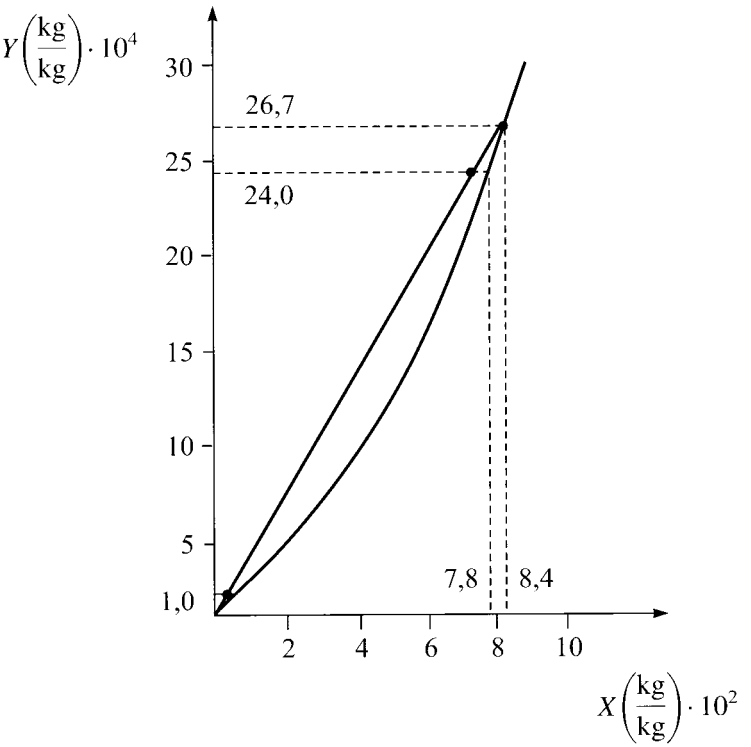


Figura 2

$$V'(Y_1 - Y_2) = L'(X_1 - X_2) \quad \therefore \quad Y = \frac{L'}{V'} X + \left[Y_2 - \frac{L'}{V'} X_2 \right]$$

$$\frac{L'}{V'} = \frac{4{,}11 \cdot 10^{-3}}{0{,}129} = 0{,}0318$$

$$Y_2 - \frac{L'}{V'} X_2 = 0{,}00267 - (0{,}0318)(0{,}084) = 0{,}00267 - 0{,}00267 = 0$$

$$Y = 0{,}0318X$$

Aunque sólo tiene validez real en el intervalo comprendido entre $Y_1 = 0{,}0024$ e $Y_2 = 0{,}0001$:

$$Y = 0{,}0318X + [0{,}0001 - (0{,}0318)(0{,}0078)] = 0{,}0318X + 0 = 0{,}0318X$$

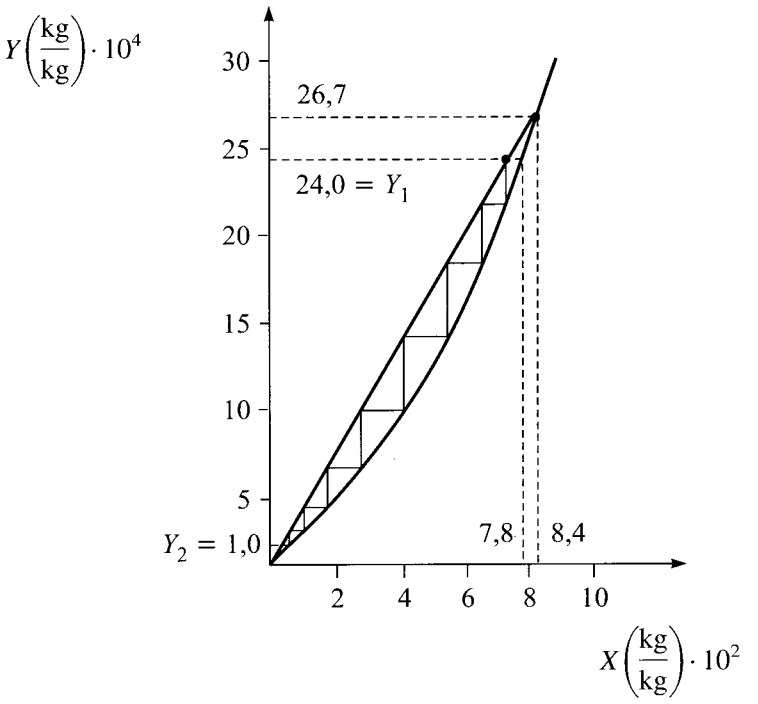


Figura 3

El número de pisos teóricos es 8.

20 Procesos de interacción aire-agua. Psicrometría

20.1. Introducción

20.2. Definiciones

20.3. Humidificación no adiabática

20.4. Humidificación adiabática

20.5. Teoría del termómetro de bulbo húmedo

20.6. Diagrama psicrométrico o carta de humedades de Grosvenor

20.7. Ejemplos

20.1. Introducción

La separación parcial del vapor de agua contenido en aire húmedo mediante agua a temperatura suficientemente baja constituye la operación de deshumidificación del aire. Por otra parte, la incorporación de vapor de agua a un aire de humedad reducida mediante agua a temperatura suficientemente elevada, no constituye la operación de separación inversa; pero sí, el fundamento de dos importantes operaciones básicas: humidificación del aire y enfriamiento del agua, que juntamente con la operación de deshumidificación del aire, se engloban bajo el nombre común de operaciones de interacción aire-agua.

Para el diseño de los aparatos o instalaciones donde se tengan que llevar a cabo estas operaciones se requiere entre otros, el conocimiento de los datos termodinámicos y de equilibrio de las mezclas aire-vapor de agua; por lo que este primer capítulo lo dedicaremos a la psicrometría , que se encamina a la determinación de las propiedades de las mezclas aire-vapor de agua, y del modo más general a la determinación de las propiedades de cualquier mezcla gas-vapor.

20.2. Definiciones

Sobre la base de la unidad de masa de aire seco, concretamente de 1 kg, se proponen definiciones y unidades adecuadas para el tratamiento del sistema aire-agua.

Humedad absoluta, o simplemente humedad: $\mathcal{H}$, es la masa de vapor de agua que acompaña a la unidad de masa de aire-seco. Se expresa como kg de vapor de agua/kg de aire seco, siendo, por consiguiente, un número adimensional.

Si representamos por:

P^V = Presión parcial del vapor de agua en el aire.

P = Presión total de la mezcla aire-vapor de agua.

M^V= Peso molecular del agua = 18.

M^G= Peso molecular del gas (aire) = 28,8.

podemos escribir:

$$\mathcal{H} = \frac{p^V}{P - p^V}\frac{M^V}{M^G} = \frac{p^V}{P - p^V}\frac{18}{28{,}8} = 0{,}622\,\frac{p^V}{P - p^V} \qquad [20.1]$$

Puesto que para cada presión parcial p^V tenemos una determinada humedad $\mathcal{H}$, si $p^V = p^{sat}$, es decir la presión de saturación, que se corresponde con la de equilibrio entre el vapor de agua y el agua líquida a una temperatura determinada, tendremos otro valor para la humedad que será el de saturación $\mathcal{H}^{sat}$, es decir:

Para p^V $\longrightarrow$ $\mathcal{H}$

Para p^{sat} $\longrightarrow$ $\mathcal{H}^{sat}$

y teniendo en cuenta la Ecuación [20.1] podemos expresarla en la forma siguiente:

$$\mathcal{H}^{sat} = \frac{M^V}{M^G}\frac{p^{sat}}{P - p^{sat}} = 0{,}622\,\frac{p^{sat}}{P - p^{sat}} \qquad [20.1a]$$

Humedad Porcentual: $\mathcal{H}^P$, la razón de la humedad absoluta a la de saturación para una temperatura determinada, recibe el nombre de humedad porcentual $\mathcal{H}^P$ y se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\mathcal{H}}{\mathcal{H}^{\text{sat}}}\,100 = \frac{0{,}622p^V/(P-p^V)}{0{,}622p^{\text{sat}}(P-p^{\text{sat}})}\,100 = \frac{p^V}{p^{\text{sat}}}\,\frac{P-p^{\text{sat}}}{P-p^V}\,100$$

Queda claro, que esta magnitud no tiene sentido cuando la temperatura es superior a la correspondiente del punto de ebullición del líquido.

Humedad Relativa: $\mathcal{H}^R$, la razón de la presión parcial de vapor de agua en el aire p^V a la correspondiente de saturación p^{sat} a la misma temperatura, recibe el nombre de humedad relativa, $\mathcal{H}^R$, y se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\mathcal{H}^R = \frac{p^V}{p^{\text{sat}}} \rightarrow p^V = \mathcal{H}^R p^{\text{sat}} \qquad [20.2]$$

Es interesante expresar $\mathcal{H}^R$, en función de la humedad de saturación $\mathcal{H}^{\text{sat}}$, para ello operamos como sigue:

[20.1a] $\rightarrow$
$$\mathcal{H}^{\text{sat}} = \frac{M^V}{M^G}\,\frac{p^{\text{sat}}}{P-p^{\text{sat}}} = 0{,}622\,\frac{p^{\text{sat}}}{P-p^{\text{sat}}} \qquad [20.3]$$

Por otra parte:

[20.1] $\rightarrow$
$$p^V M^V = \mathcal{H}(P-p^V)M^G \quad \therefore \quad p^V(M^V + \mathcal{H}M^G) = \mathcal{H}PM^G \quad \therefore$$

$$p^V = \frac{\mathcal{H}PM^G}{M^V + \mathcal{H}M^G}$$

análogamente,

$$p^{\text{sat}} = \frac{\mathcal{H}^{\text{sat}}PM^G}{M^V + \mathcal{H}^{\text{sat}}M^G}$$

[20.2] $\rightarrow$
$$\mathcal{H}^R = \frac{p^V}{p^{\text{sat}}} = \frac{\dfrac{\mathcal{H}PM^G}{M^V + \mathcal{H}M^G}}{\dfrac{\mathcal{H}^{\text{sat}}PM^G}{M^V + \mathcal{H}^{\text{sat}}M^G}} = \frac{\mathcal{H}M^G}{M^V + \mathcal{H}M^G}\,\frac{M^V + \mathcal{H}^{\text{sat}}M^G}{\mathcal{H}^{\text{sat}}M^G} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \mathcal{H}^R = \frac{1}{\dfrac{M^V}{\mathcal{H}M^G} + 1}\,\frac{\dfrac{M^V}{\mathcal{H}^{\text{sat}}M^G} + 1}{1} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{H}^R = \frac{1 + \dfrac{M^V}{M^G\mathcal{H}^{\text{sat}}}}{1 + \dfrac{M^V}{M^G\mathcal{H}}}$$

Ecuación que nos permite calcular la humedad relativa, $\mathcal{H}^R$, en función de las humedades absoluta, $\mathcal{H}$, y de saturación, $\mathcal{H}^{\text{sat}}$.

Para todas las humedades, salvo 0, o, 100%, la humedad porcentual, $\mathcal{H}^P$, tiene un valor siempre inferior a la humedad relativa, $\mathcal{H}^R$.

Humedad Relativa Porcentual: es la humedad relativa, $\mathcal{H}^R$, multiplicada por 100. Se expresa $\mathcal{H}$ *como sigue*:

$$\mathcal{H}^R \cdot 100 = \frac{p^V}{p^{\text{sat}}} 100 = 100 \frac{1 + \dfrac{M^V}{M^G \mathcal{H}^{\text{sat}}}}{1 + \dfrac{M^V}{M^G \mathcal{H}}} \qquad [20.2']$$

Calor Húmedo:

Si representamos por:

c^G = Calor específico del aire seco = 0,24 Kcal/kg K(Kelvin).

c^V = Calor específico del vapor de agua = 0,46 Kcal/kg K.

El calor húmedo, s, de la mezcla aire-agua, se puede expresar mediante la siguiente relación:

$$s = c^G + c^V \mathcal{H} = 0{,}24 + 0{,}46\mathcal{H} \qquad [20.4]$$

y representa el calor necesario para elevar un grado Kelvin la temperatura de 1 kg de aire seco más los $\mathcal{H}$ kg de vapor de agua que le acompañan.

Pueden aceptarse como constantes, con los valores respectivos expresados, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 10 °C y 60 °C, que es en el que se suelen desarrollar las operaciones de interacción aire-agua.

Entalpía Húmeda: puesto que la mezcla aire-vapor de agua, contiene dos especies no reaccionantes, cada una de ellas tendrá su propio dato entálpico. La entalpía del aire seco se toma normalmente como cero a la presión total del sistema y a la temperatura T_0 (normalmente, 0 °C), y la entalpía del vapor de agua se toma como cero para agua líquida y temperatura T_0 (normalmente, 0 °C). De aquí que la entalpía específica del aire húmedo, o entalpía húmeda, se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$H = c^G(T - T_0) + \mathcal{H}[\lambda_0 + c^V(T - T_0)] = 0{,}24T + \mathcal{H}(595 + 0{,}46T) \qquad [20.5]$$

Volumen Húmedo: el correspondiente volumen de 1 kg de aire seco más el vapor que le acompaña, a la presión de 1 atm y a la temperatura T, de la mezcla aire-vapor de agua. Puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$v_H = \frac{22{,}4T}{273}\left(\frac{1}{M^G} + \frac{\mathcal{H}}{M^V}\right)$$

Volumen Saturado: el correspondiente, supuesto que la mezcla aire-vapor de agua se encuentra saturada a la temperatura correspondiente.

Punto de Rocío: si una mezcla aire-vapor de agua se enfría, el vapor terminaría condensando. El punto de rocío es la temperatura a la cual, si se desprecian los efectos de sobresaturación, aparece la primera gota de agua.

Así la temperatura correspondiente al punto de rocío es aquella a la que la humedad de la mezcla aire-vapor de agua se iguala a la humedad de saturación.

Diagrama de Mollier para el aire húmedo: los datos termodinámicos para las mezclas aire-vapor de agua se representan normalmente en dos tipos de diagramas:

— El diagrama de Mollier.

— El diagrama psicrométrico o carta de humedades de Grosvenor.

Ambos se construyen para una determinada presión (1 bar o 1 atm) y debe advertirse que solo serán válidos a esa determinada presión; por lo que si se necesitan a otra presión tendrían que reconstruirse para la nueva presión.

El diagrama de Mollier tiene como:

— Ordenadas: sT ∴ (calor húmedo) (temperatura).
— Abscisas: $\mathcal{H}$ ∴ Humedades absolutas.

Isotermas: teniendo en cuenta la Ecuación [20.4], si la multiplicamos por T, quedaría:

$$sT = c^G T + c^V \mathcal{H} T = 0{,}24T + 0{,}46T\mathcal{H} \qquad [20.6]$$

Expresión correspondiente a un haz de rectas, ligeramente divergentes de:

— Pendiente: $0{,}46T$.
— Ordenada en el origen: $0{,}24T$.

Isoentálpicas:

Teniendo en cuenta las Ecuaciones [20.4] y [20.5]:

$$H = (c^G + c^V \mathcal{H})T + \lambda_0 \mathcal{H} \quad \therefore \quad sT = H - \lambda_0 \mathcal{H} = H - 595\mathcal{H} \qquad [20.7]$$

Ecuación de un haz de rectas paralelas de:

— Pendiente: $-\lambda_0 = -595$ Kcal/kg vapor de agua.
— Ordenada en el origen: H.

En la Figura 20.1, se representa el diagrama de Mollier, a la presión total de 1 atmósfera.

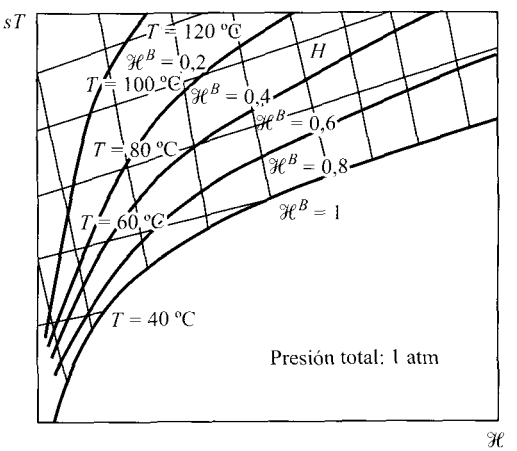


Figura 20.1. Diagrama de Mollier. Ordenada: sT; Abscisa: $\mathcal{H}$; T = cte: Rectas isotermas; H = cte: Rectas isoentálpicas; $\mathcal{H}^R$ = cte: Líneas de humedades relativas constantes. $\mathcal{H}^R$ = 1: Línea de humedad de saturación.

El trazado de las líneas de humedad relativa constantes se fundamenta en la Ecuación [20.3] y se opera de la forma siguiente.

Fijados los valores de P y de $\mathcal{H}^R$, en las tablas de presión de vapor de agua se encuentran los valores de p^{sat} para cada temperatura pudiéndose calcular $\mathcal{H}$ y el correspondiente valor de sT, mediante la Ecuación [20.6].

20.3. Humidificación no adiabática

En la Figura 20.2 se representa de forma esquematizada una etapa de humidificación no adiabática en donde la corriente de aire caracterizada por su caudal de aire seco dado en kg/h, M, con una humedad absoluta $\mathcal{H}_1$, entalpía H_1, y temperatura T_1, se pone en contacto con agua a la temperatura T, produciéndose la humidificación del mismo, de forma que saldrá de la etapa con una humedad absoluta $\mathcal{H}_2$ y una temperatura T_2.

Para no variar las condiciones del sistema en la etapa de humidificación, se hace entrar en la misma un caudal de agua a la temperatura T: $M(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)$ idéntico al que se evapora y se incorpora a la corriente de aire en su humidificación. Por otra parte, se hace introducir en la etapa un caudal de calor Q, también idéntico al que se necesitaría para evaporar el agua y posibles pérdidas adicionales del sistema con caudal Q_p.

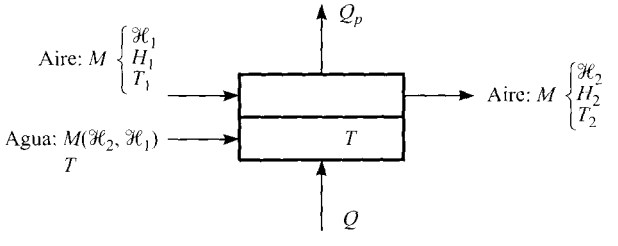


Figura 20.2. Operación de humidificación no adiabática en una etapa de contacto de una corriente de aire desde una condiciones $M(\mathcal{H}_1, H_1, T_1)$ hasta otras $M(\mathcal{H}_2, H_2, T_2)$. El caudal de agua que se transfiere por evaporación $M(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)$ se introduce en la etapa a la misma temperatura T, a la que se encuentra el agua en la misma. También se introduce un caudal de calor Q, capaz de suplir el necesario para la evaporación y las posibles pérdidas de calor en la etapa, Q_p.

Por consiguiente, en la etapa:

Entran: M kg aire seco/h.
$M\mathcal{H}_1$ kg vapor de agua/h.
$M(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)$ kg agua/h a la temperatura T para compensar los mismos kilogramos de agua que se evaporan.
Q Kcal/hr para compensar las pérdidas de calor debidas a la evaporación así como la correspondiente al exterior.

Salen: M kg aire seco/h.
$M(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)$ kg vapor/h a la temperatura T.

Un balance entálpico nos llevaría a la siguiente ecuación, donde los términos vienen dados en Kcal/$\mathcal{H}$

$$MH_1 + M(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)c^L T + Q = MH_2 + Q_p \qquad [20.8$$

donde c^L, es el calor específico del agua.

Introduciendo las magnitudes:

$$q = \frac{Q}{M(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} \text{ kcal/kg agua} \quad \text{y} \quad q_p = \frac{Q}{M(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} \text{ kcal/kg agua} \qquad [20.9]$$

De [20.8] y [20.9]:

$$\frac{H_1}{(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} + c^L T + \frac{Q}{M(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} = \frac{H_2}{(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} + \frac{Q_p}{M(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad q + (c^L T - q_p) = \frac{H_2 - H_1}{(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} \qquad [20.10]$$

haciendo:
$$q_0 = c^L T - q_p \qquad [20.11]$$

De [20.10] y [20.11]:

$$q + q_0 = \frac{H_2 - H_1}{(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} \qquad [20.12]$$

De [29.12] y [20.7]:

$$q + q_0 = \frac{(s_2 T_2 + \lambda_0 \mathcal{H}_2) - (s_1 T_1 + \lambda_0 \mathcal{H}_1)}{(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} = \frac{s_2 T_2 - s_1 T_1 + \lambda_0 (\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)}{(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} =$$

$$= \frac{s_2 T_2 - s_1 T_1}{(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} + \lambda_0 = \frac{s_2 T_2 - s_1 T_1}{(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} + 595 \qquad [20.13]$$

Ecuación [20.13] que presenta en un diagrama de Mollier (sT frente a $\mathcal{H}$) una línea recta de pendiente: $q + q_0 - \lambda_0 = q + q_0 - 595$.

Así pues, la pendiente de la recta que une dos puntos en el diagrama de Mollier representativos del estado inicial y final del aire, servirá para calcular $q + q_0$, el calor que habrá que aportar para llevar a cabo la operación de humidificación.

20.4. Humidificación adiabática

Supóngase que la operación de humidificación en una etapa de contacto la hacemos ahora de forma tal que se cumpla:

$$Q = Q_p = 0$$

Las Ecuaciones [20.11], [20.12] y [20.13] quedarían expresadas por las Ecuaciones [20.14], [20.15] y [20.16] como se indica a continuación:

[20.11] → $$q_0 = c^L T - q_p = c^L T - 0 = c^L T \quad \therefore \quad q_0 = c^L T \qquad [20.14]$$

[20.12] → $$q + q_0 = \frac{H_2 - H_1}{(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} \quad \therefore \quad c^L T = \frac{H_2 - H_1}{(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} \qquad [20.15]$$

[20.13] → $$q + q_0 = \frac{s_2T_2 - s_1T_1}{(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} + \lambda_0 \quad \therefore \quad c^LT = \frac{s_2T_2 - s_1T_1}{(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} + \lambda_0 \quad \therefore$$

$$c^LT = \frac{s_2T_2 - s_1T_1}{(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1)} + 595 \qquad [20.16]$$

Como se cumple siempre que

$$c^LT \ll \lambda_0 \quad \therefore \quad c^LT \ll 595 \text{ Kcal/kg}$$

puede aceptarse que existe práctica coincidencia entre las rectas isoentálpicas y las correspondientes de humidificación adiabática.

Por otra parte, si se llegara a alcanzar el equilibrio entre las fases, a la salida de la unidad de humidificación, el aire quedaría saturado y la temperatura del agua a la que se llegaría, coincidente con la del aire saturado de humedad, sería la correspondiente de saturación adiabática, T^S. Todo esto lo podemos expresar como sigue:

[20.15]: $$c^LT^S = \frac{H^S - H_1}{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1} \qquad [20.17]$$

[20.4]: $$s = c^G + c^V\mathcal{H}\begin{Bmatrix} s^S = c^G + c^V\mathcal{H}^S \\ s_1 = c^G + c^V\mathcal{H}_1 \end{Bmatrix} \quad \therefore \quad s^S = s_1 + c^V(\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1)$$

[20.7]: $$H = sT + \lambda_0\mathcal{H}$$

De [20.17]:

$$c^LT^S = \frac{s^ST^S + \lambda_0\mathcal{H}^S - [s_1T_1 + \lambda_0\mathcal{H}_1]}{(\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1)} = \frac{[s_1 + c^V(\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1)]T^S + \lambda_0(\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1) - s_1T_1}{(\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1)} =$$

$$c^LT_S = \frac{-s_1(T_1 - T^S) + (\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1)(c^LT^S + \lambda^S)}{(\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1)} =$$

$$c^LT^S(\mathcal{H}^S\text{-}\mathcal{H}_1) = -s_1(T_1 - T^S) + (\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1)(c^LT^S + \lambda^S) \quad \therefore$$

$$(\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1)[c^L(T^S - T^S) + \lambda^S] = +s_1(T_1 - T^S) \quad \therefore \quad \frac{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1}{T^S - T_1} = -\frac{s_1}{\lambda^S} \qquad [20.18]$$

Ecuación [20.18] representativa de una recta que pasa por los puntos:

$(\mathcal{H}^S, T^S)$ = De saturación adiabática.

$(\mathcal{H}, T)$ = De partida.

y tiene de pendiente: $-s_1/\lambda$.

Siendo:

s_1 = Calor húmedo del aire entrante.

λ^S = Calor de cambio de estado a la temperatura de saturación adiabática.

20.5. Teoría del termómetro de bulbo húmedo

En la Figura 20.3, se representa de forma esquematizada un termómetro con el bulbo humedecido en agua, así como también una gota de agua, ambos en el seno de una corriente de aire caracterizada por su presión de vapor de agua p^v y su temperatura T. Supóngase que tanto el agua que humedece el bulbo termométrico como la gota están a la misma temperatura del aire.

Es evidente que el agua se irá evaporando y al mismo tiempo enfriando, ya que al no estar el aire saturado de humedad recibirá el vapor de agua producido por la gota, proviniendo el calor latente de cambio de estado necesario, de la propia agua, que se enfriará, provocándose con ello un flujo de calor desde el aire al agua, llegándose a un estado estacionario de tal forma que el calor necesario para la evaporación será el que proceda del mismo aire. La temperatura que indicaría el termómetro húmedo cuando se alcance esa condición de estado estacionario, se denomina temperatura húmeda T^W.

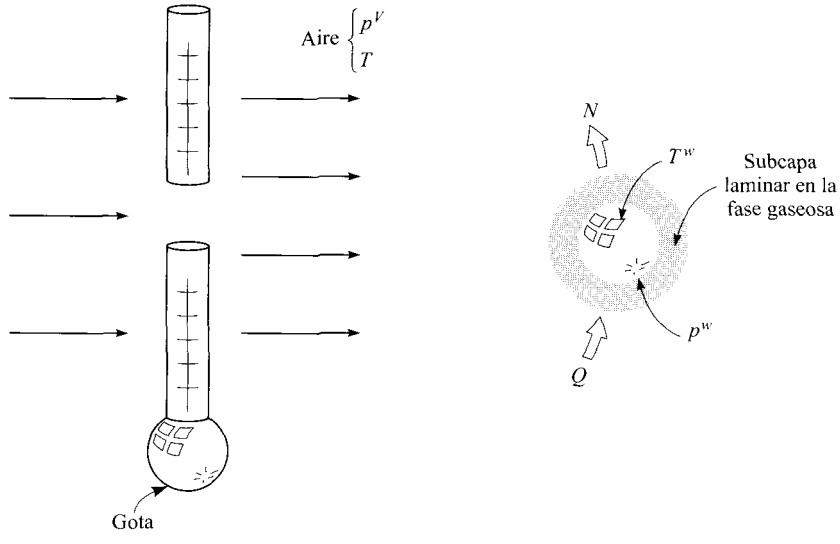


Figura 20.3. Representación gráfica esquematizada de la evaporación de una gota de agua en el seno de una corriente de aire en movimiento. p^V: Presión parcial de vapor de agua en el aire. T: Temperatura del aire. T^W: Temperatura húmeda de la gota. p^w: Presión parcial de vapor de agua en el aire a la temperatura T^W. N: Flujo para la transferencia del vapor de agua. Q: Caudal de calor transmitido del aire al agua.

Representemos por:

Q = Caudal de calor sensible del aire al agua en Kcal/kg.

N = Caudal molar de vapor de agua/superficie, en moles/(m^2h).

A^V = Área de la masa de agua, en m^2.

M^V = Peso molecular del agua: 18.

λ^W = Calor latente de vaporización del agua a la temperatura T^W en Kcal/kg.

c^V = Calor específico medio del vapor de agua en Kcal/(kg °C): 0,46.

T = Temperatura del aire, en °C.

T^W = Temperatura del agua, temperatura húmeda o temperatura de bulbo húmedo, en °C.

Podemos escribir:

$$Q = NA^V M^V[\lambda^W + c^V(T - T^W)] = NA^V 18[\lambda^W + 0{,}46(T - T^W)] \qquad [20.19]$$

como: $$c^V(T - T^W) \ll \lambda^W$$

$$Q = NA^V M^V \lambda^W = NA^V 18\lambda^W \qquad [20.20]$$

Recordando las siguientes ecuaciones:

$$N = k_G(p^W - p^V) \qquad [20.21]$$

y

$$\left.\begin{aligned} Q &= (h_c + h_r)A^Q(T - T^W) \\ \text{con} \quad h_r &= \frac{4{,}88\varepsilon\left[\left(\frac{T}{100}\right)^4 - \left(\frac{T^W}{100}\right)^4\right]}{T - T^W} \cong 4{,}488 \cdot 10^{-8}\varepsilon\left[\frac{T + T^W}{2}\right]^3 \end{aligned}\right\} \qquad [20.22]$$

donde:

k_G = Coeficiente de transferencia de materia entre la superficie del agua y el aire, para el aire, en molkg/[h · m^2 · atm], o molkg/[seg · Nw].

p^w y p^V = Presiones de vapor de agua en la superficie interfacial y en el seno del aire respectivamente, en atm.

h_c = Coeficiente individual de transmisión de calor por conducción-convección en Kcal/[h · m^2 · °C].

h_r = Ídem por radiación, en Kcal/[h · m^2 · °C].

ε = Emisividad de la superficie del bulbo mojado $\cong$ 0,95.

A^Q = Área de la superficie de bulbo recubierto y mojado disponible para la transmisión de calor, en m^2.

Representando por α, la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{h_c + h_r}{h_c} \qquad [20.23]$$

Se tiene:

De [20.23] y [20.22]:

$$Q = \alpha h_c A^Q(T - T^W) \qquad [20.24]$$

y siempre que se verifique que: $$A^V = A^Q \qquad [20.25]$$

De [20.20], [20.21], [20.24] y [20.25]:

$$Q = k_G(p^W - p^V)\cancel{A^V} M^V \lambda^W = \alpha h_c \cancel{A^Q}(T - T^W) \quad \therefore$$

$$p^W - p^V = \frac{\alpha h_c}{M^V k_G \lambda^W}(T - T^W) \qquad [20.26]$$

Definiendo un nuevo parámetro J, por la relación siguiente:

$$J = \frac{\alpha h_c}{M^V k_G \lambda^W} = \frac{\alpha h_c}{18 k_G \lambda^W} \qquad [20.27]$$

J depende de P, T y α, pero su variación es suficientemente pequeña para poder considerarse como constante en muchos cálculos teóricos.

Así para sistema aire-agua, a 1 atm, si T en °C, y la p^V en mmHg, J vale prácticamente 0,5.

En la Figura 20.4 se da la representación gráfica de α frente a V, velocidad del aire.

Se puede observar como α, disminuye con la velocidad hasta un valor constante para $V \cong 5-8$ m/s.

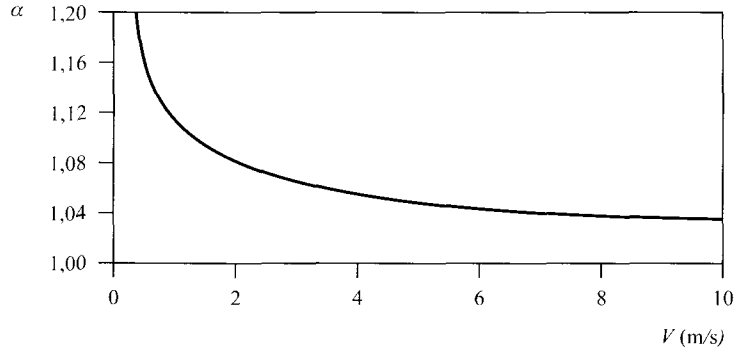


Figura 20.4. Representación gráfica del parámetro α frente a la velocidad del aire V, expresada en (m/s).

Teniendo en cuenta la Ecuación [20.1] se puede escribir:

$$\mathcal{H} = \frac{M^V}{M^G} \frac{p^V}{P - p^V} \quad \therefore \quad \mathcal{H} - \mathcal{H}^W = \frac{M^V}{M^G} \left(\frac{p^V}{P - p^V} - \frac{p^W}{P - p^W} \right) \qquad [20.28]$$

y puesto que se verifica siempre que

$$p^V \ll P \quad \text{y} \quad p^W \ll P$$

podemos escribir:

$$P - p^V \cong P - p^W = \frac{(P - p^V) - (P - p^W)}{\ln \dfrac{(P - p^V)}{(P - p^W}} = (P - p^V)_{ml} \qquad [20.29]$$

Teniendo en cuenta la Ecuación [20.29], la Ecuación [20.28] puede escribirse como sigue:

$$\mathcal{H} - \mathcal{H}^W = \frac{M^V}{M^G} \frac{p^V - p^W}{(P - p^V)_{ml}} \quad \therefore \quad p^V - p^W = \frac{M^G}{M^V} (P - p^V)_{ml} (\mathcal{H} - \mathcal{H}^W) \qquad [20.30]$$

y de [20.30] y [20.26]:

$$\frac{M^G}{M^V}(P - p^V)_{ml}(\mathcal{H} - \mathcal{H}^W) = \frac{\alpha h_c}{M^V k_G \lambda^W}(T - T^W) \quad \therefore$$

$$\mathcal{H}^W - \mathcal{H} = \frac{\alpha h_c}{\lambda^W} \frac{1}{M^G k_G (P - p^V)_{ml}} (T - T^W) \qquad [20.31]$$

Introduciendo un nuevo coeficiente de transferencia de materia k' definido como sigue:

$$k' = \frac{NM^V}{\mathcal{H}^W - \mathcal{H}} = M^G k_G (P - p^V)_{ml} \qquad [20.32]$$

De [20.31] y [20.32]:

$$\mathcal{H}^W - \mathcal{H} = \frac{\alpha h_c}{\lambda^W k'}(T - T^W) \quad \therefore \quad \frac{\mathcal{H}^W - \mathcal{H}}{T^W - T} = -\frac{\alpha h_c}{\lambda^W k'} \qquad [20.33]$$

Lewis *y col.* encontraron que se cumplía $\frac{h_c}{k'} = 0{,}945$ s para velocidades másicas del aire entre 4,6 y 12,2 kg/(seg · m^2) (velocidades lineales 3,8 a 10 m/s, a 21 °C y presión normal) y $\alpha = 1{,}058$.

Por lo que la Ecuación [20.33] tomaría la forma siguiente:

$$\frac{\mathcal{H}^W - \mathcal{H}}{T^W - T} = -\alpha \frac{h_c}{k'} \frac{1}{\lambda^W} = -(1{,}058)(0{,}945\ s) \frac{1}{\lambda^W} = -\frac{s}{\lambda^W} \qquad [20.34]$$

Ecuación de una línea recta en diagrama $\mathcal{H}$ *frente a* T, que pasa por los puntos $(\mathcal{H}, T)$ y $(\mathcal{H}^W, T^W)$ y que es idéntica a la Ecuación [20.18] de expresión $\frac{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1}{T^S - T_1} = -\frac{s_1}{\lambda^S}$ es decir, coincidían las temperaturas húmedas y de saturación adiabática $T^W = T^S$.

Así podemos escribir:

$$\frac{h_c}{k'} \cong s \qquad [20.35]$$

$$\therefore \quad \frac{h_c}{k's} \cong 1 \qquad [20.36]$$

Expresión de la *relación de Lewis* o *razón psicrométrica*.

Para otros sistemas distintos del aire-agua se tiene:

$$\frac{h_c}{k's} \neq 1 \quad \therefore \quad T^W \neq T^S \qquad [20.37]$$

En realidad se tendría que escribir:

$$\frac{h_c}{k's} = f\left(\frac{S_c}{P_r}\right) \left\{ \begin{array}{l} S_c = \dfrac{\mu}{eD_G} = \text{Módulo de Shmidt} \\ P_r = \dfrac{s\mu}{K} = \text{Módulo de Prandt} \\ K = \text{Conductividad térmica} \end{array} \right\} \qquad [20.38]$$

20.6. Diagrama psicrométrico o carta de humedades de Grosvenor

La otra forma de representación de los datos termodinámicos es utilizando el denominado *diagrama psicrométrico* o *carta de humedades de Grosvenor.*

Representación gráfica:

— Ordenadas: $\mathcal{H}$.
— Abcisas: T.

A la presión total de 1 atmósfera.

• *Líneas de humedades relativas o porcentuales*:

Para cada $\mathcal{H}^R$, desde $\mathcal{H}^R = 1$ (curva de saturación) hasta $\mathcal{H}^R = 0{,}1$, elegida en abscisas una temperatura T, se encuentra en las tablas de vapor la presión de saturación del vapor de agua, p^{sat} correspondiente. Teniendo en cuenta la Ecuación [20.3]:

$$\mathcal{H} = 0{,}622 \frac{\mathcal{H}^R p^{sat}}{P - \mathcal{H}^R p^{sat}} \qquad [20.3]$$

se calcula la humedad absoluta $\mathcal{H}$, obteniéndose el punto $(\mathcal{H}, T)$ de la curva.

• *Rectas de humidificación adiabática*:

La representación gráfica de la Ecuación [20.18]

$$\frac{\mathcal{H}^{sat} - \mathcal{H}_1}{T^{sat} - T_1} = -\frac{s_1}{\lambda^{sat}} \qquad [20.18]$$

nos llevaría a un haz de rectas de pendientes decrecientes con la humedad de saturación $\mathcal{H}^{sat}$ de partida, que corresponden a las rectas de humidificación adiabática.

• *Rectas de temperatura húmeda*:

Análogamente, la representación gráfica de la Ecuación [20.34]:

$$\frac{\mathcal{H}^W - \mathcal{H}}{T^W - T} = -\frac{s}{\lambda^W} \qquad [20.34]$$

nos llevaría a un haz de rectas que se corresponden con las de temperatura de bulbo húmedo.

Puesto que para el sistema aire-agua se verifica que la temperatura de saturación adiabática T^{sat} coincide prácticamente con la correspondiente de bulbo húmedo, T^W, y los haces de rectas, serán coincidentes a los efectos prácticos.

También se representan en el diagrama psicrométrico las siguientes líneas:

— De calor húmedo:

$$s = 0{,}24 + 0{,}46\mathcal{H} \qquad [20.4]$$

ecuación de una línea recta.

— De volumen específico de aire seco: v frente a T.

— De volumen específico de aire saturado: v^{sat} frente a T.

— De calor latente de vaporización: λ frente a $\mathcal{H}$.

En la Figura 20.5 se da la carta de humedad en las distintas curvas indicadas.

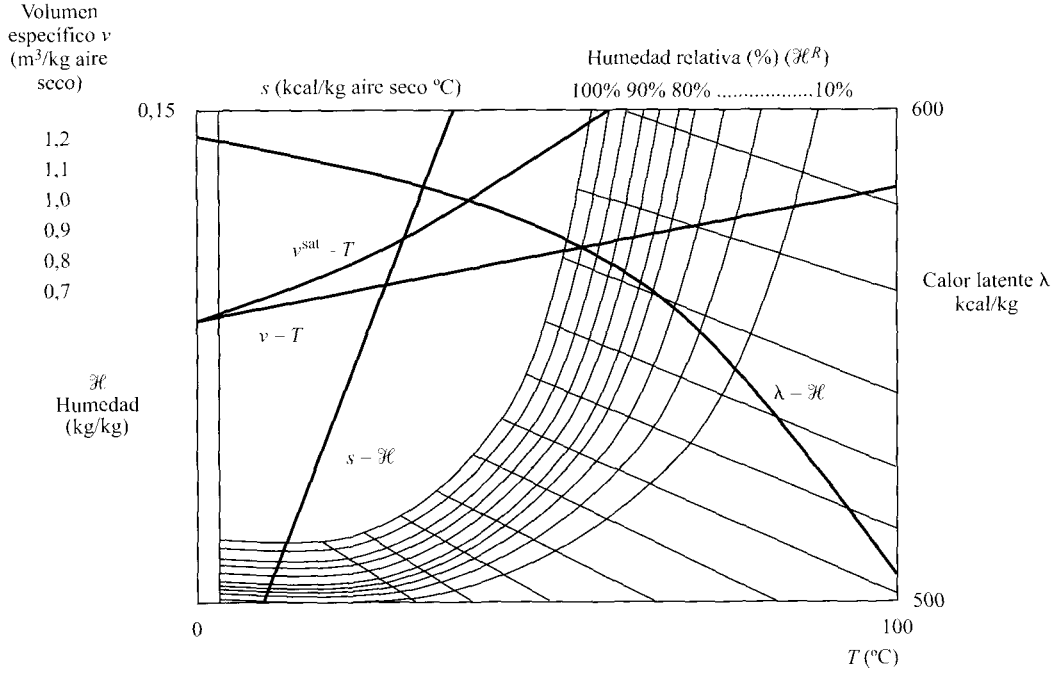


Figura 20.5. Carta de humedades de Grosvenor. Representación gráfica de la humedad absoluta, $\mathcal{H}$, frente a la temperatura, T, a la presión total, P: 1) Líneas de humedades relativas constantes: $\mathcal{H}^R$ = cte $\mathcal{H}^R$ = 0,1; 0,2 ...; 0,9 y $\mathcal{H}^R = \mathcal{H}^{sat}$ = 1,0. 2) Rectas isoentálpicas: H = *cte coincidentes prácticamente con las rectas de temperatura de bulbo húmedo también constante.* 3) Recta de calor húmedo: s frente a $\mathcal{H}$. 4) Recta de volumen específico de aire seco: v frente a T. 5) Línea de volumen específico de aire saturado: v^{sat} frente a T. 6) Línea de calor latente de vaporización: λ frente a $\mathcal{H}$.

20.7. Ejemplos

EJEMPLO 20.1.

La temperatura y el punto de rocío del aire que entra en un secador son 130° y 60 °F (328 y 289 K, respectivamente). Utilícese la gráfica de humedad y determínese las siguientes propiedades del aire:

— Humedad.

— Humedad porcentual.

— Temperatura de saturación adiabática.

— Humedad en la saturación adiabática.

— Calor húmedo.

— Volumen húmedo.

Datos:

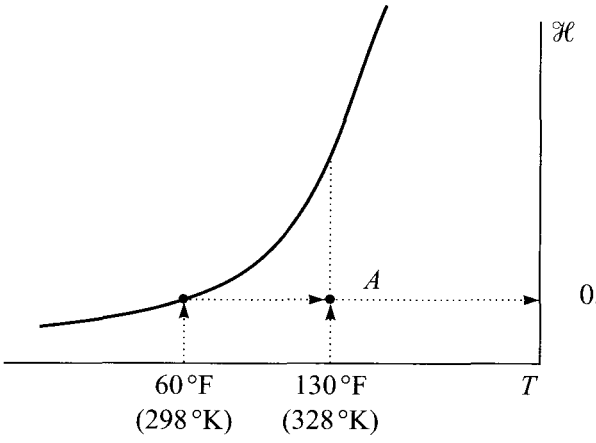
Diagrama de humedad (aire-agua a 1 atm).

Solución:

— Humedad:

La humedad es la ordenada del punto sobre la línea de saturación (la línea de 100% de humedad), que corresponde al punto de rocío. Resulta:

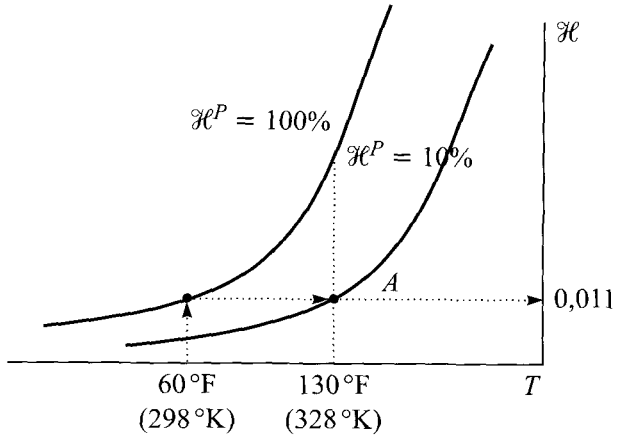
$$\mathcal{H} = 0{,}011 \text{ lb agua/lb aire seco} \quad \therefore \quad 0{,}011 \text{ kg de agua/kg aire seco}$$



$$0{,}011 \frac{\mathcal{H}_{\text{agua}}}{\mathcal{H}_{\text{aire seco}}} \quad \therefore \quad 0{,}011 \text{ kg agua/kg aire seco}$$

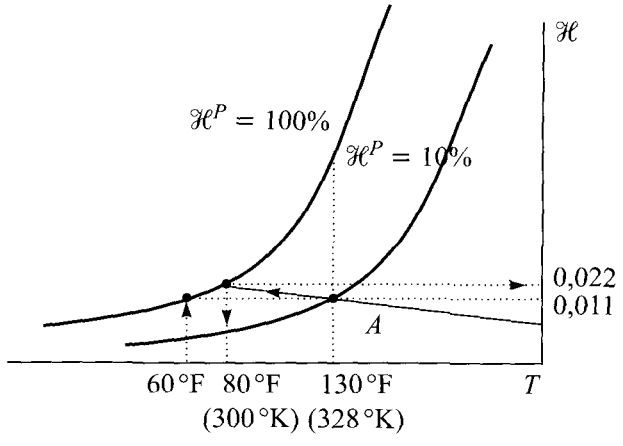
— Humedad porcentual $\left(\mathcal{H}^P = \frac{\mathcal{H}}{\mathcal{H}^{sat}}\ 100\right)$:

Una vez encontrado A (caso anterior), localícese la línea de humedad relativa o porcentual que pasa por A (si es necesario interpólese). Resultado: $\mathcal{H}^P$: 0,10; $\mathcal{H}_{porcentual} = 10\%$.



— Temperatura de saturación adiabática:

Localícese la línea de enfriamiento adiabático (líneas rectas con pendientes negativas) que pasa por el punto A. Si es necesario, interpólese una línea y léase la abscisa del punto B, donde esta línea corta a la línea de saturación ($\mathcal{H}^R$: 100%). El valor de la abscisa representa la T^S, temperatura de saturación adiabática. Resultado: $T^S = 80\,°F \ \therefore \ 300\,°K$.



— Humedad de saturación adiabática $\mathcal{H}^S$:

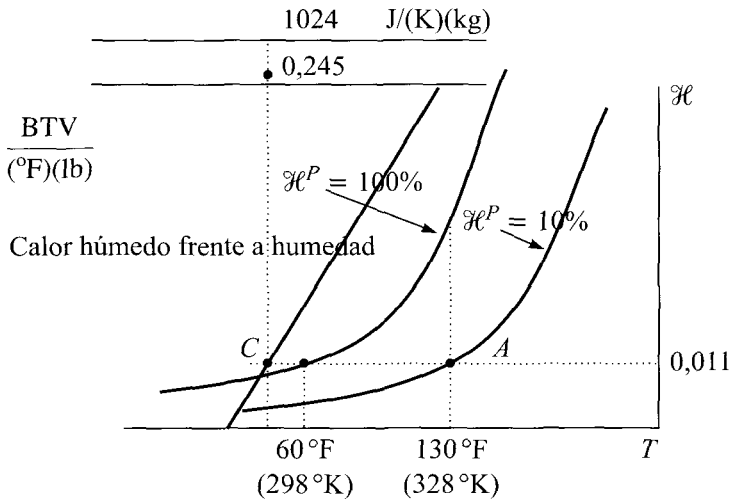
La humedad de saturación adiabática $\mathcal{H}^S$ está representada por la ordenada, en el lado derecho de la gráfica, del punto B. Resultado:

$$\mathcal{H}^S = 0{,}022 \text{ lb agua/lb aire seco} \ \therefore \ 0{,}022 \text{ kg agua/kg aire seco}$$

— Calor húmedo:

Determínese la intersección de la línea de humedad $\mathcal{H} = 0{,}011$, frente a calor húmedo (punto *C*) y léase este último representado por la abscisa del punto *C* en la escala superior de la gráfica. Resultado:

$$S = 0{,}245 \text{ BTV/[(°F) (lb aire seco)]} \quad \therefore \quad 1024 \text{ J/[(K)(kg aire seco)]}$$



$$s = 0{,}245\left(\frac{\text{BTV}}{(\text{lb})(^\circ\text{F})}\right) \quad \therefore \quad 1024 \text{ J/[(K)(kg)]}$$

— Volumen húmedo:

Trácese una perpendicular a través de la abscisa que corresponde a 130 °F (328 °K), la temperatura de bulbo seco. Márquese la intersección con la línea de «volumen saturado frente a temperatura», como el punto *D*, así como también la intersección de la perpendicular con la línea de «volumen específico de aire seco frente a temperatura», como el punto *E*. A continuación localícese el punto *F*, a lo largo de la línea *ED*, mediante un desplazamiento hacia arriba del punto *E*, que sea equivalente a una distancia igual a:

$$\overline{ED}(\mathcal{H}^R)$$

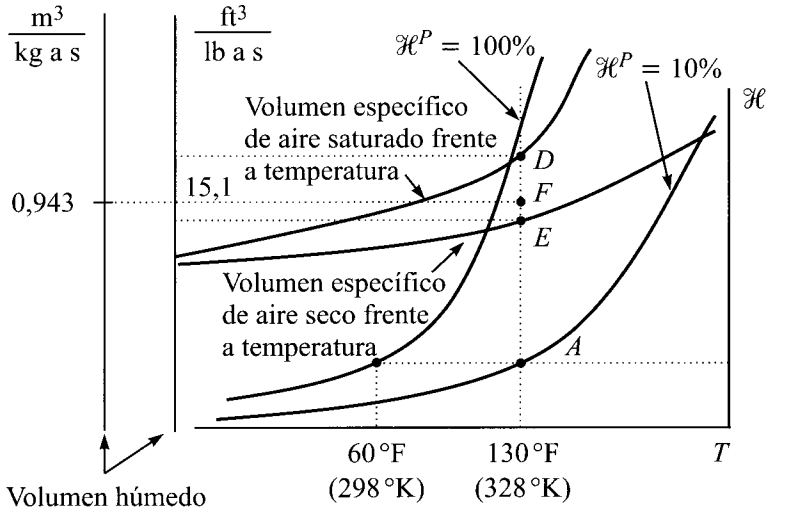
Es decir, en este caso:

$$\overline{ED}\,\frac{10}{100} \quad \therefore \quad \overline{ED}(0{,}1)$$

Donde $\overline{ED}$ representa la longitud de la línea *ED*. El volumen húmedo está representado por la ordenada del punto *F*, leída en la escala a la izquierda de la gráfica.

Resultado:

$$15{,}1 \text{ ft}^3\text{/lb de aire seco} \quad \therefore \quad 0{,}943 \text{ m}^3\text{/kg aire seco}$$



EJEMPLO 20.2.

La temperatura húmeda de una mezcla gaseosa aire-agua, es 24 °C, siendo su temperatura ordinaria, 38 °C. Utilizar el diagrama de Mollier y determinar las siguientes propiedades de la mezcla en cuestión:

— Humedad absoluta.

— Humedad relativa.

— Temperatura de rocío.

— Temperatura de saturación adiabática a la presión atmosférica.

Datos:

— Diagrama de Mollier (aire-agua a 1 atm).

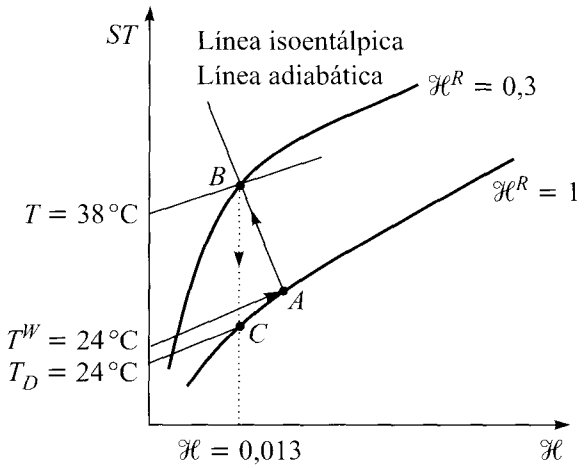
— Tablas de presión de vapor de agua.

Solución:

a) Uso del diagrama de Mollier

— Humedad absoluta:

Se traza la isoterma $T = 24$ °C (interpolándose entre las isotermas $T = 20$ °C y $T = 25$ °C), que interceptará a la curva $\mathcal{H}^R = 1$, en el punto A. Por este punto A, se traza la línea de saturación adiabática (equivalente a la línea de bulbo húmedo), la cual interceptará a la isoterma $T = 38$ °C, en el punto B. La abscisa de B, nos da la humedad absoluta $\mathcal{H} = 0{,}013$.



— Humedad relativa:

La línea de humedad relativa que pasa por el punto B, anteriormente determinado nos da $\mathcal{H}^R = 0{,}3$.

— Temperatura de rocío:

Desde B se traza la perpendicular al eje de abscisas ($\mathcal{H} = 0{,}013$), y su intersección con la línea de $\mathcal{H}^R = 1$, nos da el punto C. Se traza la isoterma que pasa por C (interpolando entre $T = 15\,°C$ y $T = 20\,°C$), obteniéndose $T = 18\,°C$.

— Temperatura de saturación adiabática:

Como la temperatura de saturación adiabática coincide con la temperatura de bulbo húmedo, tenemos $T^S = T^W = 24\,°C$.

b1) Uso de las tablas de vapor de agua

— Humedad absoluta:

Ecuación línea de saturación adiabática:

$$\frac{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}}{T^S - T} = -\frac{s}{\lambda^S} \tag{1}$$

$$T^S = T^W = 24\,°C \xrightarrow[\text{Presión de vapor}]{\text{Tablas}} p^S = 22{,}5 \text{ mmHg y } \lambda^S = 584 \text{ kcal/kg agua}$$

$$\mathcal{H}^S = 0{,}622\,\frac{p^S}{760 - p^S} = 0{,}622\,\frac{22{,}5}{760 - 22{,}5} = 0{,}019 \text{ kg } H_2O(v)/\text{kg aire seco}$$

$$s = 0{,}24 + 0{,}46\mathcal{H} \tag{2}$$

De (2) y (1):

$$\frac{0{,}019 - \mathcal{H}}{24 - 38} = -\frac{0{,}24 + 0{,}46\mathcal{H}}{584} \quad \therefore \quad \mathcal{H} = 0{,}0131 \text{ kg agua/kg aire seco}$$

— Humedad relativa:

$$\mathcal{H}^R = \frac{p^V}{p^{\text{sat}}} \tag{3}$$

P^{sat} será la presión de vapor a la temperatura de 38 °C. De las tablas de vapor $P^{\text{sat}} = 49$ mmHg. Operamos como sigue:

Conocido $\mathcal{H} \rightarrow$ calculamos p^V y con la Ecuación (3) $\rightarrow$ calculamos $\mathcal{H}^R$:

$$0{,}0131 = 0{,}622 \frac{p^V}{760 - p^V} \quad \therefore \quad p^V = 15{,}7 \text{ mmHg}$$

$$\mathcal{H}^R = \frac{p^V}{p^{\text{sat}}} = \frac{15{,}7}{49} = 0{,}32 \; (\quad \therefore \quad 32\%)$$

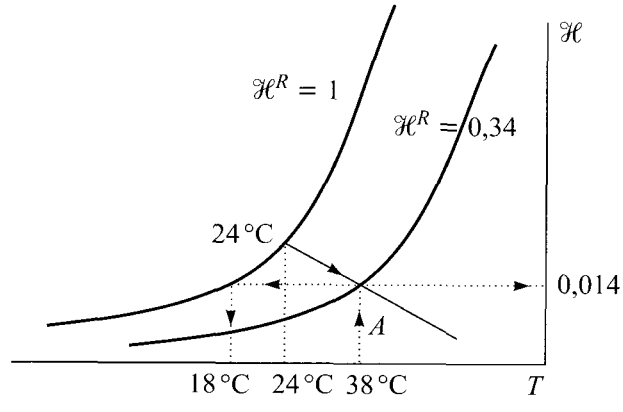
— Temperatura de rocío:

Al ser la temperatura a la que se saturará el aire si se enfría a humedad constante, tenemos:

$$p^V = 15{,}7 \text{ mmHg} \xrightarrow[\text{Vapor}]{\text{Tablas}} T = 18\,^{\circ}\text{C} \quad \therefore \quad T_{\text{rocío}} = 18\,^{\circ}\text{C}$$

b2) Uso de un método gráfico

Queda reflejado en la figura que se da a continuación:



b3) Uso de un método analítico

Utilizamos la ecuación:

$$p^W - p^V = \frac{\alpha h_c}{M^V K_G \lambda^W}(T - T^W) = J(T - T^W)$$

$T^W = 24\,^\circ\text{C} \rightarrow p^W = 22{,}4$ mm; $J = 0{,}5$

$$22{,}4 - p^V = 0{,}5(38 - 24) \quad \therefore \quad p^V = 15{,}4 \text{ mmHg}$$

— Humedad absoluta:

$$\mathcal{H} = \frac{M^V}{M_G}\frac{p^V}{P - p^V} = 0{,}622\,\frac{15{,}4}{760 - 15{,}4} = 0{,}0129$$

$$\mathcal{H}^R = \frac{p^V}{p^{\text{sat}}} = \frac{15{,}4}{49} = 0{,}31$$

$$(A\ T = 38\,^\circ\text{C} \rightarrow p^{\text{sat}} = 49 \text{ mmHg})$$

Temperatura de rocío:

$$p^V = p^{\text{sat}} = 15{,}4 \text{ mmHg} \rightarrow T_{\text{rocío}}\text{: } 18\,^\circ\text{C}$$

EJEMPLO 20.3.

Un humificador está acondicionando aire a 120 °F (48,9 °C) de temperatura y 90 °F (32,3 °C) de temperatura de bulbo húmedo, precalentando aire y pasándolo a través de una cámara de pulverización en donde se consigue 90% de humedad, y luego recalentando a la temperatura deseada de 120 °F (48,9 °C) y 90 °F (32,3 °C) de temperatura de bulbo húmedo, como se indica en la Figura 1:

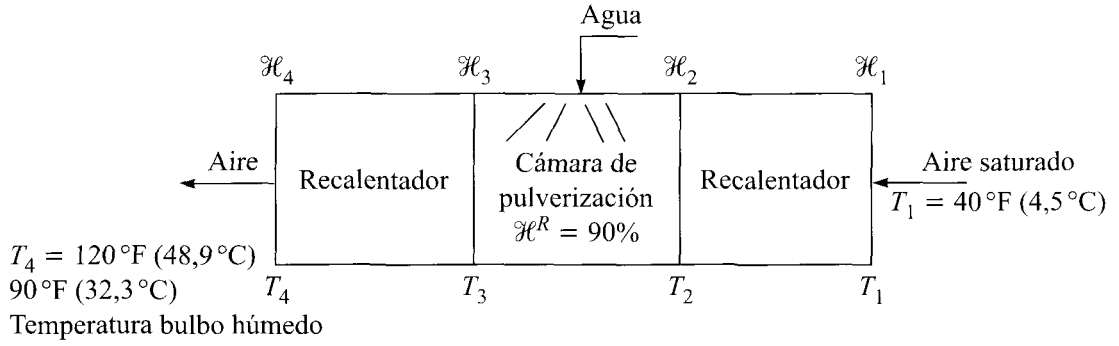


Figura 1.

El aire exterior entrante a 40 °F, está saturado y nebulizado, llevando gotitas de agua en la proporción de 0,0004 lb de H_2O/pie^3 (0,0064 kg/m^3).

¿Qué temperatura debe alcanzarse en cada operación de calentamiento y qué cantidad de calor (BTU o Kcal) se requieren en cada calentamiento por 100 libras (45,36 kg) de aire seco que entra al sistema desde el exterior?

Utilícese el diagrama psicrométrico.

Solución:

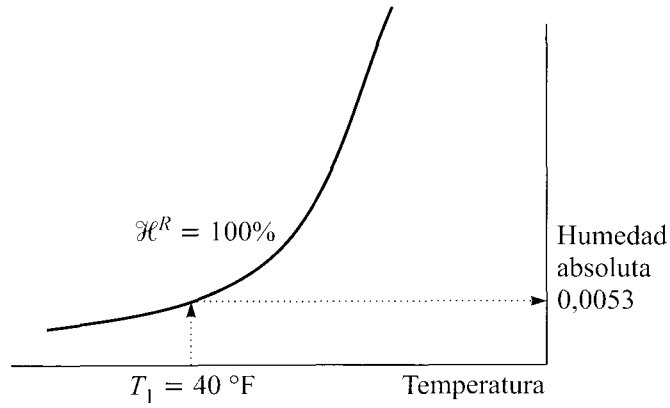
Base: 1 lb/hr (∴ 0,4536 kg/h) de aire seco entrante.

1) Humedad del aire que entra al precalentador:

Del diagrama psicrométrico:

$$\mathcal{H}^{sat}_{40\,°F(4,5\,°C)} = 0{,}0053 \text{ lb } H_2O(v)/\text{lb aire seco}$$

$$\therefore \quad 0{,}0053 \text{ kg } H_2O(v)/\text{kg aire seco}$$



Por estar también nebulizado, el aire lleva además gotitas de agua.

Del diagrama psicrométrico, en la representación del volumen específico del aire saturado frente a la temperatura:

$$v_{40\,°F} = 12{,}7\ ft^3/\text{lb aire seco}$$

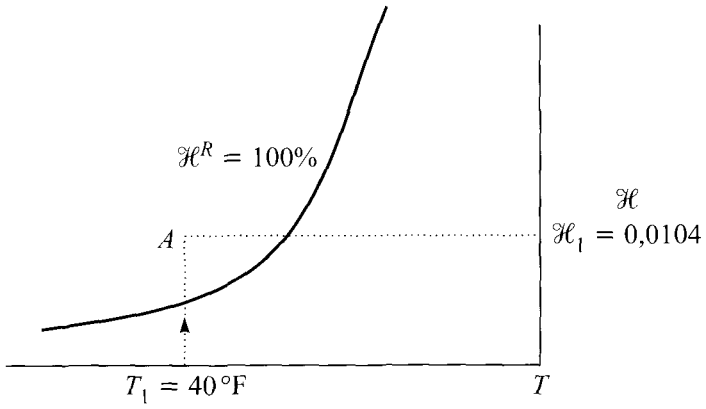
Por consiguiente, la humedad añadida debida a las gotitas será:

$$\mathcal{H}' = 12{,}7\ ft^3/\text{lb aire seco} \cdot 0{,}0004 \text{ lb de agua}/ft^3 = 0{,}0051 \text{ lb } H_2O/\text{lb aire seco}$$

La humedad total del aire entrante será:

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}^{sat} + \mathcal{H}' = 0{,}0053 + 0{,}0051 = 0{,}0104 \text{ lb } H_2O/\text{lb aire seco}$$

que si representamos en el diagrama psicrométrico, quedará por encima de la línea de saturación.



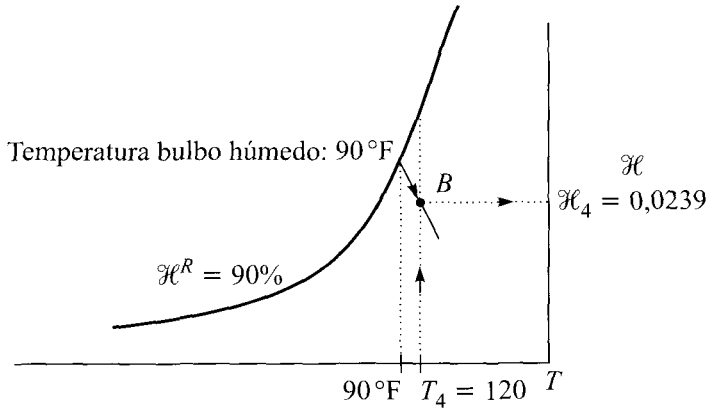
Como en el precalentador la humedad absoluta no varía, queda:

$$\mathcal{H}_1 = 0{,}0104 = \mathcal{H}_2 \text{ (humedad a la entrada de la cámara de pulverización)}$$

2) Humedad del aire que deja el recalentador:
Del diagrama psicrométrico:

$$T_4 = 120\,°F\ (48{,}9\,°C)$$

Temperatura de bulbo húmedo = 90 °F (32,3 °C).



Nota:

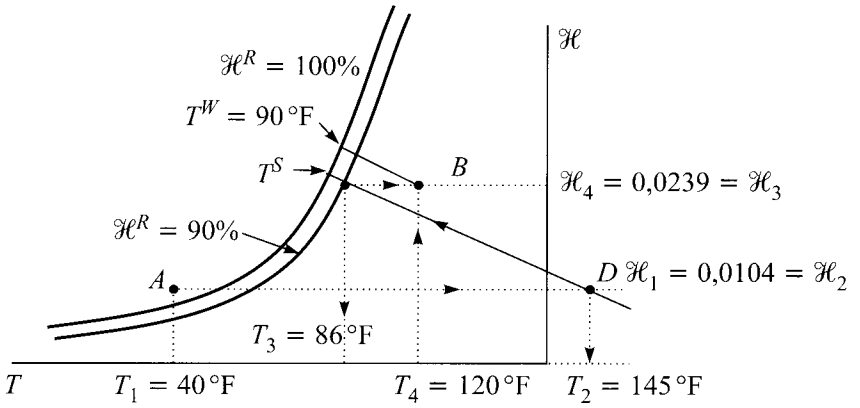
Intersección recta de bulbo húmedo = 90 °F con vertical $T_4 = 120\,°F$. La ordenada nos da

$$\mathcal{H}_4 = 0{,}0239 \text{ lb } H_2O/\text{lb aire seco} \quad \therefore \quad 0{,}0239 \text{ kg } H_2O/\text{kg aire seco}$$

Como en el recalentador la humedad absoluta no varía, queda:

$$\mathcal{H}_4 = 0{,}0239 = \mathcal{H}_3 \text{ (humedad a la salida de la cámara de pulverización)}$$

3) Las temperaturas de entrada y salida de la cámara de pulverización se determinan en el diagrama psicrométrico como se indica en la figura:



Por A se traza $\mathcal{H}_1 = 0{,}0104 = \mathcal{H}_2$.
Por B se traza $\mathcal{H}_4 = 0{,}0239 = \mathcal{H}_3$, determinándose C con $T_3 = 86\,°F$.
Por C se traza recta de humidificación adiabática, que corta a $\mathcal{H}_1 = 0{,}0104$ en D, cuya abscisa es: $T_2 = 145\,°F$.
El proceso seguirá el camino: *ADCB*.

4) Calor requerido para precalentar el aire entrante.
Calor sensible del aire seco: q_1.
Calor sensible del $H_2O(v)$: q_2.
Calor latente del agua líquida: q_3.
Calor específico del aire seco: 0,24 BTU/(lb °F).
Calor específico del $H_2O(v)$: 0,45 BTU/(lb °F).
Calor latente de evaporación del agua líquida a 40 °F: 1071 BTU/lb (del diagrama calor latente del agua frente a temperatura).
Por consiguiente:

$q_1 = (1{,}0)(0{,}24)(145 - 40) = 25{,}2$ BTU/(lb aire seco).

$q_2 = (0{,}0104)(0{,}45)(145 - 40) = 0{,}5$ BTU/(lb aire seco).

$q_3 = (0{,}0051)(1071) = 5{,}5$ BTU/(lb aire seco).

$q_{total} = q_1 + q_2 + q_3 = 25{,}2 + 0{,}5 + 5{,}5 = 31{,}2$ BTU/lb aire seco $\therefore$ 3120 BTU/100 lb aire seco.

5) Calor requerido para el recalentamiento del aire que deja la cámara de pulverización:

$q'_1 = (1{,}0)(0{,}24)(120 - 86) = 8{,}2$ BTU/(lb aire seco).

$q'_2 = (0{,}0239)(0{,}45)(120 - 86) = 0{,}4$ BTU/(lb aire seco).

Nota:

Se ha tomado el calor latente de evaporización del agua líquida a, 40 °F, y no a 86 °F porque apenas si existe variación.

$q'_{total} = q'_1 + q'_2 = 8{,}2 + 0{,}4 = 8{,}6$ BTU/(lb aire seco) $\therefore$ 860 BTU/100 lb aire seco

6) Nótese que la humidificación en la cámara de pulverización es adiabática, por tanto el calor transferido a través de la cámara de pulverización es cero.

EJEMPLO 20.4.

La temperatura húmeda de una mezcla gaseosa de agua y aire es 24 °C, siendo su temperatura ordinaria 38 °C. Encontrar su humedad absoluta y relativa, su punto de rocío y su temperatura de saturación adiabática, si la presión total del sistema es de 600 mmHg.

Propiedades termodinámicas del vapor de agua:

Temperatura (°C)	Presión de vapor (mmHg)	Calor latente (Kcal/kg)
10	9,2	592
15	12,8	590
20	17,55	586
30	31,85	580
40	55,2	573
50	92,5	566
60	149,2	562,3
70	234	556,9
80	354,5	550,2
90	526	545
100	760	538,5

Solución:

Humedad absoluta:

$$\mathcal{H} = 0{,}622 \frac{p^V}{(P - p^V)}$$

Ecuación línea de saturación adiabática:

$$\frac{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}}{T^S - T} = -\frac{s}{\lambda^S} \tag{1}$$

$$\mathcal{H}^S = 0{,}622 \frac{p^{\text{sat}}}{600 - p^{\text{sat}}} = 0{,}622 \frac{22{,}5}{600 - 22{,}5} = 0{,}0243 \text{ kg agua/kg aire seco}$$

$$T^S = 24\,^0\text{C} \xrightarrow{\text{tablas}} p^{\text{sat}} = 22{,}5 \text{ mmHg y } \lambda^S = 584 \text{ kcal/kg agua}$$

Sustituyendo:

$$\frac{0{,}0243 - \mathcal{H}}{24 - 38} = -\frac{0{,}24 + 0{,}46\mathcal{H}}{584} \quad \therefore \quad \mathcal{H} = 0{,}01838 \text{ kg agua/kg aire seco}$$

$$\mathcal{H} = 0{,}622 \frac{p^V}{600 - p^V} = 0{,}01838 \quad \therefore \quad p^V = 17.01 \text{ mmHg}$$

$$\mathcal{H}^R = \frac{p^V}{p^{\text{sat}}} = \frac{17{,}01}{49{,}69} = 0{,}349 \qquad p^{\text{sat}}_{38^\circ\text{C}} = 49{,}69 \text{ mmHg}$$

Punto de rocío: $T_{\text{rocío}}$ = Temperatura para $p^V = 17{,}01 = p^{\text{sat}}$ $\therefore$ $T_{\text{rocío}} = 19{,}5\,^\circ\text{C}$

Temperatura de saturación adiabática: $T^W = T^S = 24\,^\circ\text{C}$

EJEMPLO 20.5.

Una instalación de acondicionamiento de aire consiste en una unidad donde se enfría el aire, condensando parte de su humedad, y un cambiador de calor para recalentarlo a las condiciones finales deseadas. La instalación ha de deshumidificar 1000 m^3/h de aire a 30 °C y una humedad relativa del 85%, de tal modo que a la salida tenga una humedad relativa del 50% y la misma temperatura que a la entrada (30 °C). El aire sale de la unidad de condensación a 10 °C.

a) ¿Debe circular todo el aire a través de esta unidad o será necesario desviar una parte del mismo?

b) En caso afirmativo, calcular el caudal de aire que debe pasar por el deshumidificador.

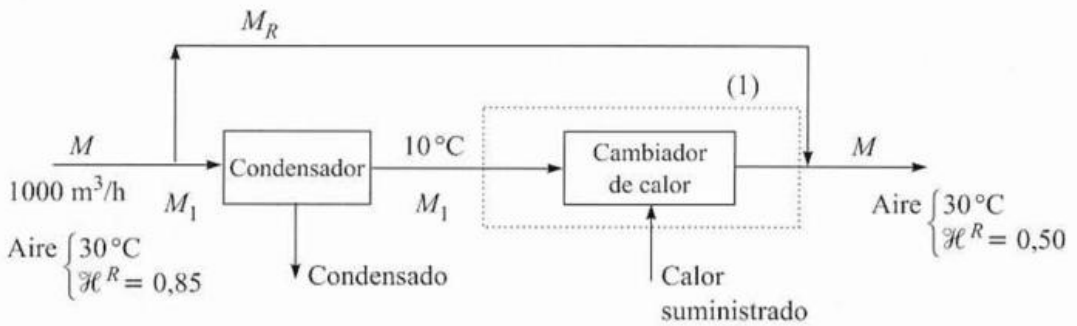
Datos y notas:

— Presión de vapor de agua frente a temperatura:

Temperatura (°C)	30	10
Presión de vapor de agua (mmHg)	31,8	9,2

— El sistema opera a la presión atmosférica.

Solución:



Aire inicial. Temperatura = 30 °C (entrada al condensador)

$$\mathcal{H}^R = 0,85 = \frac{p^V}{p^{sat}} = \frac{p^V}{31,8} \quad \therefore \quad p^V = 27,03 \text{ mmH}$$

$$\mathcal{H} = 0,622 \frac{p^V}{P - p^V} = 0,622 \frac{27,03}{760 - 27,03} = 0,0229$$

Aire final. Temperatura = 10 °C (salida del condensador)

$$\mathcal{H}^R = 1,0 = \frac{p^V}{p^{sat}} = \frac{p^V}{9,2} \quad \therefore \quad p^V = 9,2 \text{ mmHg} = p^{sat}$$

$$\mathcal{H} = 0{,}622\,\frac{p^V}{760 - p^V} = 0{,}622\,\frac{9{,}2}{760 - 9{,}2} = 0{,}00762$$

Aire final. Temperatura = 30 °C (salida del cambiador)

$$\mathcal{H}^R = 0{,}5 = \frac{p^V}{p^{\text{sat}}} = \frac{p^V}{31{,}8} \quad \therefore \quad p^V = 15{,}9 \text{ mmHg}$$

$$\mathcal{H} = 0{,}622\,\frac{15{,}9}{760 - 15{,}9} = 0{,}01329$$

Como la humedad a la salida del cambiador es mayor que la humedad a la salida del condensador (0,01329 > 0,00762) no puede pasarse todo el aire por el deshumidificador.

Balance de materia en torno a la superficie envolvente (1):

Aire seco: $M_R + M_1 = M$

Vapor de agua: $M_R(0{,}0229) + M_1(0{,}00762) = M(0{,}01329)$.

Eliminando M_R entre las dos ecuaciones anteriores, queda:

$$\frac{M_1}{M} = 0{,}647$$

Puesto que M_1 y M se encuentran en iguales condiciones se tendrá:

$$\frac{M_1}{M} = \frac{Q_1}{Q} = 0{,}647 \quad \therefore \quad Q_1 = (0{,}647)Q = (0{,}647)(1000) = 647 \text{ m}^3/\text{h}$$

21 Operaciones de interacción aire-agua. Diseño de aparatos

21.1. Introducción
- 21.1.1. Humidificación adiabática del aire
- 21.1.2. Humidificación no adiabática del aire
- 21.1.3. Deshumidificación del aire
- 21.1.4. Enfriamiento del agua con temperatura de saturación T^{sat} en la interfase mayor que la temperatura T del aire
- 21.1.5. Enfriamiento del agua con temperatura de saturación, T^{sat}, menor que la temperatura del aire T, y de la correspondiente del agua T^{L}

21.2. Ecuaciones fundamentales
- 21.2.1. Humidificación del aire
  - 21.2.1.1. Transferencia del vapor de agua a través del aire
  - 21.2.1.2. Transmisión de calor a través del aire
  - 21.2.1.3. Transmisión de calor a través de la fase líquida
  - 21.2.1.4. Ecuaciones integrales
  - 21.2.1.5. Humidificación adiabática
  - 21.2.1.6. Método del potencial entálpico
  - 21.2.1.7. Cálculo del número de unidades de transporte

21.3. Coeficiente de transporte
- 21.3.1. Método de Mickley
- 21.3.2. Ecuaciones empíricas para los coeficientes de transporte individuales

21.4. Ejemplos

21.1. Introducción

Las operaciones de interacción aire-agua se ocupan de la transferencia de materia, de agua, y de energía resultante del contacto del aire con un líquido puro, agua, en el que es prácticamente insoluble.

El término «interacción aire-agua» se utiliza también para caracterizar a las tres operaciones:

1.ª Deshumidificación del aire.
2.ª Humidificación del aire.
3.ª Enfriamiento del agua.

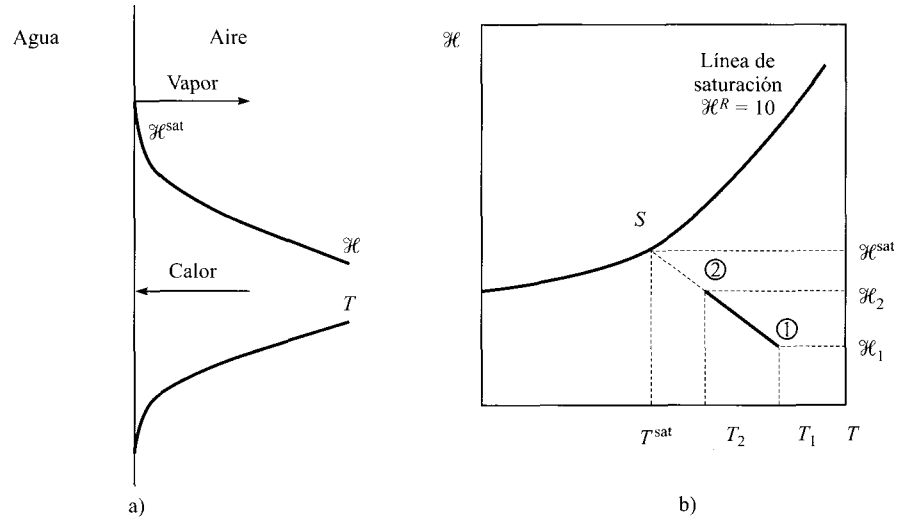
Solamente la primera constituye una verdadera operación de separación parcial del aire y del vapor de agua que le acompaña. Las otras dos, que siempre se desarrollan de forma simultánea, son las operaciones inversas de la primera.

Por otra parte, las dos primeras operaciones pueden quedar incluidas también bajo el epígrafe más amplio de «operaciones de acondicionamiento del aire», que además puede implicar la calefacción y enfriamiento del aire, su distribución, etc.

Así pues, el contacto directo del aire con el agua pura puede llevarse a cabo mediante las operaciones que se describen a continuación:

21.1.1. Humidificación adiabática del aire

En la Figura 21.1 se representa de forma esquemática:



$\mathcal{H}$: Humedad absoluta; T: Temperatura fase gaseosa
T^{sat}: Temperatura de saturación en la superficie interfacial

Figura 21.1. Representación gráfica: a) Superficie interfacial agua-aire, con los perfiles de humedades $\mathcal{H}$ y temperatura T, en la fase gaseosa; así como las direcciones de los flujos de vapor hacia la fase gaseosa y de calor hacia la fase líquida, constituida por agua pura. b) Diagrama de humedades $\mathcal{H}$ frente a T, en el que se indica el camino seguido durante la operación de humidificación adiabática a través de la línea recta de saturación adiabática, isoentálpica o de temperatura de bulbo húmedo.

a) Superficie interfacial agua-aire, con los perfiles de humedades absoluta $\mathcal{H}$, y de temperatura T, para la fase gaseosa, así como las direcciones de los flujos de vapor hacia la fase gaseosa y de calor hacia la fase líquida.

b) En el diagrama de humedades $\mathcal{H}$ frente a T, el camino seguido durante la operación de humidificación adiabática a través de la recta de saturación adiabática, isoentálpica o de temperatura de bulbo húmedo.

21.1.2. Humidificación no adiabática del aire

En la Figura 21.2 se representa de forma esquemática:

a) Superficie interfacial agua-aire, con los perfiles de humedades absolutas $\mathcal{H}$, y de temperatura T, para la fase gaseosa y T^L para la fase líquida, así como las direcciones de los flujos de vapor hacia la fase gaseosa y de calor desde la fase líquida a la superficie interfacial y entre la superficie interfacial y la fase gaseosa en dos situaciones: una desde el seno de la fase gaseosa a la superficie interfacial y la otra en sentido inverso.

b) En el diagrama de humedades $\mathcal{H}$ frente a T, se da el camino seguido durante esta operación no adiabática a través de la línea indicada.

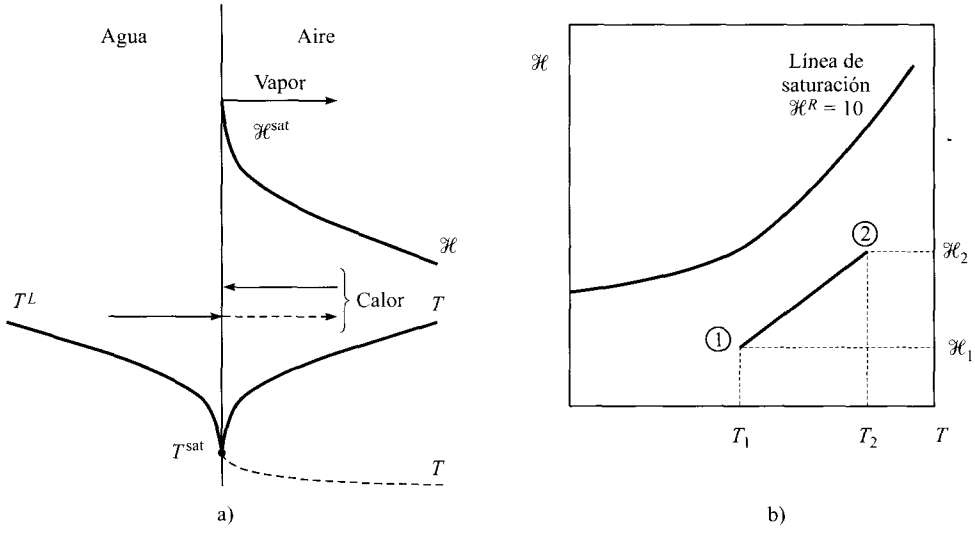
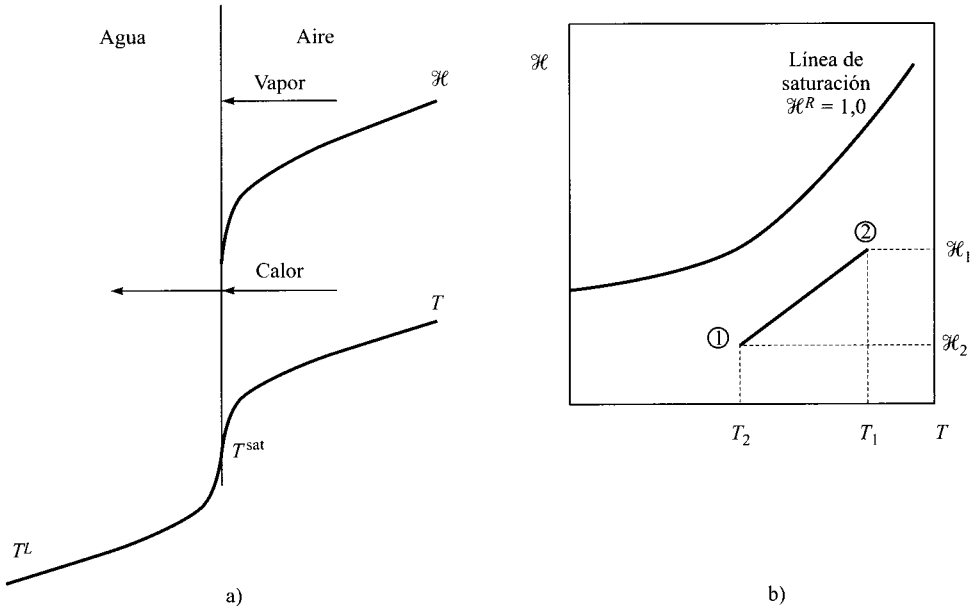


Figura 21.2. Representación gráfica: a) Superficie interfacial agua-aire, con los perfiles de humedades absolutas $\mathcal{H}$ y de temperatura T, para la fase gaseosa y T^L para la fase líquida, así como las direcciones de los flujos de vapor hacia la fase gaseosa y de calor desde la fase líquida a la superficie interfacial y entre la superficie interfacial y la fase gaseosa en dos situaciones: una desde el seno de la fase gaseosa a la superficie interfacial y la otra en sentido inverso. b) Diagrama de humedades $\mathcal{H}$ frente a T, en el que se indica el camino seguido durante esta operación no adiabática a través de la línea comprendida entre ① y ②.

21.1.3. Deshumidificación del aire

En la Figura 21.3 se representa de forma esquematizada:

a) Superficie interfacial aire-agua, con los perfiles de humedades absolutas $\mathcal{H}$, y de temperatura T, para la fase gaseosa y T^L para la fase líquida, así como las direcciones de los flujos de vapor hacia la superficie interfacial y de calor hacia la fase líquida.



$\mathcal{H}$: Humedad absoluta; T: Temperatura fase gaseosa
T^{sat}: Temperatura de saturación en la superficie interfacial
T^L : Temperatura del agua

Figura 21.3. Representación gráfica esquematizada: a) Superficie interfacial agua-aire, con los perfiles de humedades absolutas $\mathcal{H}$, y de temperatura T, para la fase gaseosa y T^L para la fase líquida, así como direcciones de los flujos de vapor hacia la superficie interfacial y de calor hacia la fase líquida. b) Diagrama de humedades $\mathcal{H}$ frente a T, en donde se representa el camino seguido durante la operación de deshumidificación a través de la línea comprendida entre ① y ②.

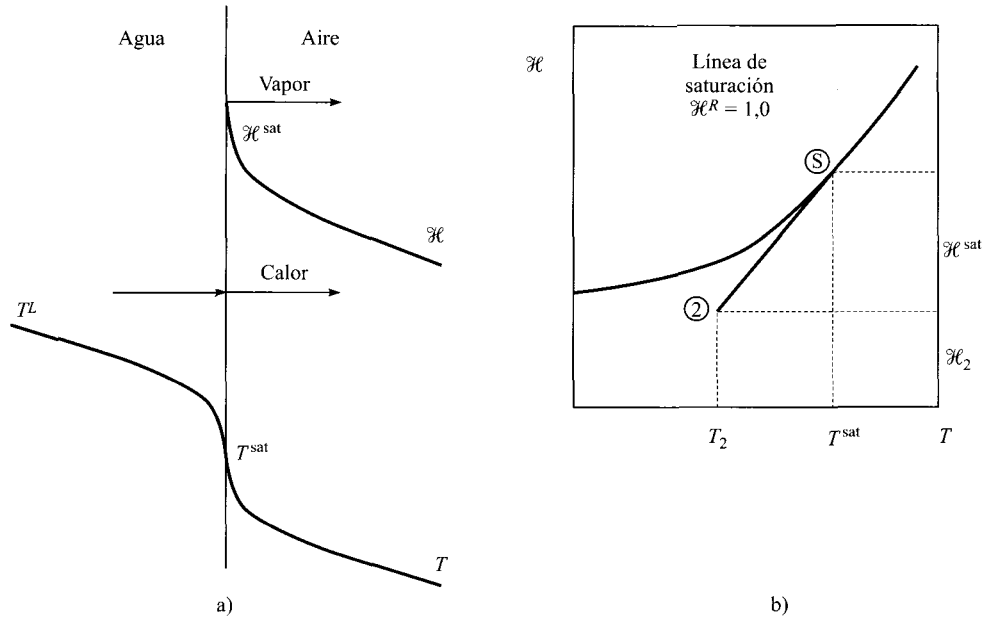
b) En el diagrama de humedades $\mathcal{H}$ frente a T, el camino seguido durante la operación de deshumidificación a través de la línea comprendida entre ① y ②.

21.1.4. Enfriamiento del agua con la temperatura de saturación T^{sat} en la interfase mayor que la temperatura T del aire

En la Figura 21.4 se representa de forma esquematizada:

a) Superficie interfacial agua-aire, con los perfiles de humedades absolutas $\mathcal{H}$, de temperatura T, para la fase gaseosa y T^L para la fase líquida, así como las direcciones de los flujos de vapor hacia la fase gaseosa y de calor desde la fase líquida a la fase gaseosa.

b) En el diagrama de humedades $\mathcal{H}$ frente a T, el camino seguido durante esta operación de enfriamiento del agua a través de la línea comprendida entre Ⓢ y ②.



$\mathcal{H}$: Humedad absoluta; $\mathcal{H}^{sat}$:Temperatura del aire
T^{sat}: Temperatura de saturación; T^L : Temperatura del agua
T: Temperatura del aire

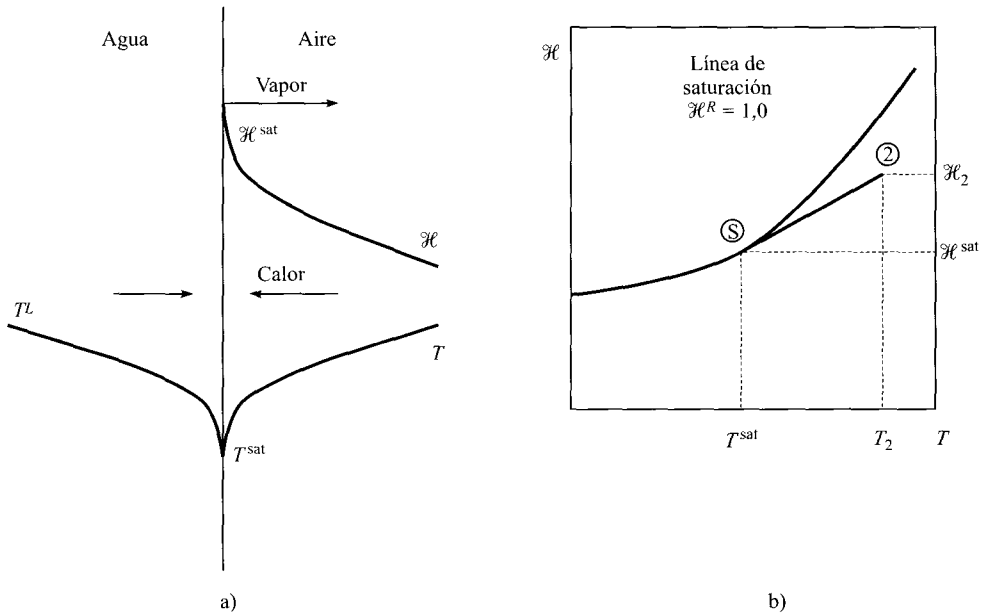
Figura 21.4. Representación gráfica esquematizada: a) Superficie interfacial agua-aire, con los perfiles de humedades absolutas $\mathcal{H}$, y de temperatura T, para la fase gaseosa y T^L para la fase líquida, así como las direcciones de los flujos de vapor hacia la fase gaseosa y de calor desde la fase líquida a la fase gaseosa. b) Diagrama de humedades $\mathcal{H}$ frente a T, en donde se representa el camino seguido durante la operación de enfriamiento del agua a través de la línea comprendida entre Ⓢ y ②.

21.1.5. Enfriamiento del agua con la temperatura de saturación T^{sat}, menor que la temperatura del aire T, y de la correspondiente del agua T^L

En la Figura 21.5 se representa de forma esquematizada:

a) Superficie interfacial agua-aire, con los perfiles de humedades absolutas $\mathcal{H}$, y de temperatura T, para la fase gaseosa y T^L para la fase líquida, así como con las direcciones de los flujos de vapor hacia la fase gaseosa y de calor desde la fase gaseosa y líquida, a la superficie interfacial.

b) Diagrama de humedades $\mathcal{H}$ frente a T, en donde se representa el camino seguido durante la operación de enfriamiento del agua, a través de la línea comprendida entre Ⓢ y ②.



$\mathcal{H}$: Humedad absoluta; $\mathcal{H}^{sat}$:Temperatura del aire
T^{sat}: Temperatura de saturación; T^L : Temperatura del agua
T: Temperatura del aire

Figura 21.5. Representación gráfica esquematizada: a) Superficie interfacial agua-aire, con los perfiles de humedades absolutas $\mathcal{H}$, y de temperatura T, para la fase gaseosa y T^L para la fase líquida, así como con las direcciones de los flujos de vapor hacia la fase gaseosa y de calor desde la fase gaseosa y líquida, a la superficie interfacial. b) Diagrama de humedades $\mathcal{H}$ frente a T, en donde se representa el camino seguido durante la operación de enfriamiento del agua, a través de la línea comprendida entre Ⓢ y ②.

21.2. Ecuaciones fundamentales

En la Figura 21.6 se representa de forma esquematizada una columna de relleno de sección S y altura l donde llevar a cabo las operaciones de interacción aire-agua.

La fase líquida agua penetra en la columna con un caudal másico L_2, una temperatura T_2^L y una entalpía específica h_2 fluyendo por el interior de la misma de forma tal que mojará la superficie total de relleno, sin inundarlo, y saldrá por la parte inferior de la misma con un caudal másico L_1, una temperatura T_1^L y una entalpía específica h_1. Al mismo tiempo, por la parte inferior de la columna, penetra otra corriente de aire con caudal másico de aire seco M, temperatura T_1, humedad absoluta $\mathcal{H}$, y entalpía específica H_1. El aire fluirá por los intersticios dejados por los elementos de relleno mojados, de forma tal que se pueda admitir que la superficie específica para la transferencia de materia sea igual a la correspondiente de transporte de calor. La corriente de aire saliente por la parte superior de la columna se caracterizará por su caudal másico de aire seco M, su temperatura T_2, su humedad absoluta $\mathcal{H}_2$ y su entalpía específica H_2.

Considérese un elemento diferencial de altura de columna, dl, que dispondrá para la transferencia de materia, en área dA, tal que se verifica:

$$dA = aS\,dl$$

siendo a la superficie específica del relleno.

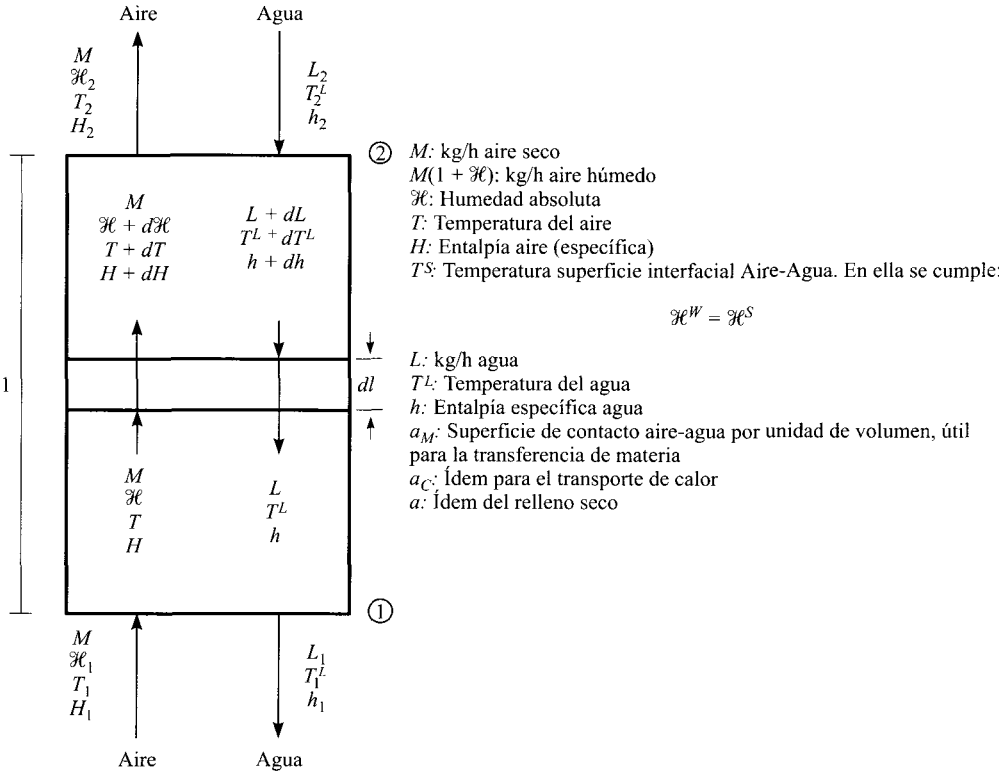


Figura 21.6. Columna de relleno para el desarrollo de las operaciones de interacción aire-agua.

Al elemento *dl* de altura de columna de relleno penetrará por su parte superior un caudal de agua $L + dL$, que tendrá una temperatura $T^L + dT^L$, y una entalpía específica $h + dh$. En contracorriente, también penetrará por su parte inferior un caudal de aire seco M, caracterizado por su humedad absoluta $\mathcal{H}$, su temperatura T y su entalpía específica H. El contacto continuo entre ambas fases dentro del elemento diferencial de altura de columna, permitirá la transferencia de materia y el transporte de calor de forma tal que la corriente de agua del mismo se caracterizará por su caudal L, su temperatura T^L y su entalpía h; mientras que la de aire se caracterizará también por su caudal M, su humedad absoluta $\mathcal{H} + d\mathcal{H}$, su temperatura $T + dT$ y su entalpía específica $H + dH$.

21.2.1. Humidificación del aire

Un balance de materia para el agua, en el elemento *dl*, de altura de columna nos llevaría a la siguiente ecuación:

$$M\,d\mathcal{H} = dL \qquad [21.1]$$

Supuesto un comportamiento adiabático para la columna y que el caudal medio de agua $L_m = (L_1 + L_2)/2$, permanece constante, a través de la misma, dada la pequeñez frente al mismo

de la cantidad de agua evaporada. Realizando, de forma análoga, un balance entálpico se llegaría a la siguiente ecuación:

$$M\,dH = d(Lh) = L\,dh + \overset{0}{\cancel{h}}\,dL \qquad [21.2]$$

y despreciando el término $h\,dL$, quedaría:

$$\therefore \quad M\,dH = L_m\,dh \qquad [21.3]$$

Para la realización del balance entálpico se toma como estado de referencia aire-agua (líquida) a 0 °C y 1 atm.

Teniendo en cuenta las expresiones para las entalpías específicas del aire y agua, respectivamente:

$$H = sT + \lambda_0 \mathcal{H} \qquad [21.4]$$

$$h = c^L T^L \qquad [21.5]$$

donde:

s = Calor húmedo del aire.
λ_0 = Calor latente de vaporización del agua a 0 °C.
c^L = Calor específico del agua.

Diferenciando las Ecuaciones [21.4] y [21.5]:

$$[21.4] \rightarrow \qquad dH = s\,dT + T\overset{0}{\cancel{ds}} + \lambda_0\,d\mathcal{H} \quad \therefore \quad dH = s\,dT + \lambda_0\,d\mathcal{H} \qquad [21.6]$$

$$[21.5] \rightarrow \qquad dh = c^L\,dT^L + \overset{0}{\cancel{T^L}}\,dc^L \quad \therefore \quad dh = c^L\,dT^L \qquad [21.7]$$

teniendo en cuenta las Ecuaciones [21.3] y [21.7]:

$$[21.3] \text{ y } [21.7]: \qquad M\,dH = L_m(c^L\,dT^L) \quad \therefore \quad M\,dH = L_m c^L\,dT^L \qquad [21.8]$$

y las correspondientes [21.3], [21.6] y [21.7]:

$$M(s\,dT + \lambda_0\,d\mathcal{H}) = L_m(c^L\,dT^L) \quad \therefore \quad Ms\,dT + M\lambda_0\,d\mathcal{H} = L_m c^L\,dT^L \qquad [21.9]$$

21.2.1.1. Transferencia del vapor de agua a través del aire

El área interfacial de tránsito para la transferencia de materia, dA_M se puede expresar como sigue:

$$dA_M = a_M S\,dl \qquad [21.10]$$

donde:

S = Sección de la columna.
A_M = Área específica del relleno para la transferencia de materia.

Recordando la ecuación básica de transferencia de materia:

$$N = k_G(p_i^V - p^V) = \frac{M\,d\mathcal{H}}{M^V(a_M S\,dl)} \quad \therefore \quad M\,d\mathcal{H} = M^V(a_M S\,dl)k_G(p_i^V - p^V) \qquad [21.11]$$

donde:

N = Caudal molar por unidad de superficie de vaporización del agua.
k_G = Coeficiente individual de transferencia de materia para el vapor de agua a través de la fase gaseosa.
p_i^V = Presión de vapor de agua saturado a la temperatura interfacial.
p^V = Presión de vapor de agua en el seno del aire.

Recordando la Ecuación [20.30] del capítulo de psicrometría anterior:

[20.30]: $$p^V - p_i^V = \frac{M^G}{M^V}(P - p^V)_{ml}(\mathcal{H} - \mathcal{H}_i) \qquad [21.12]$$

donde:

P = Presión total.
M^G = Peso molecular medio del aire.
M^V = Peso molecular del agua.
$\mathcal{H}_i$ = Humedad absoluta de saturación a la temperatura interfacial.

Teniendo en cuenta las Ecuaciones [21.11] y [21.12]:

$$M\,d\mathcal{H} = M^V(a_M S\,dl)k_G\left\{-\frac{M^G}{M^V}[(P - p^V)_{ml}(\mathcal{H}_i - \mathcal{H})]\right\} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad M\,d\mathcal{H} = (a_M S\,dl)[k_G M^G(P - p^V)_{ml}](\mathcal{H}_i - \mathcal{H}) \qquad [21.13]$$

Si representamos por k' un nuevo coeficiente dado por la siguiente expresión:

$$k' = M^G k_G(P - p^V)_{ml} \qquad [21.14]$$

De [21.13] y [21.14] se llegaría a la siguiente ecuación:

$$M\,d\mathcal{H} = k'(a_M S\,dl)(\mathcal{H}_i - \mathcal{H}) \qquad [21.15]$$

que da el caudal de vapor transferido en función de la fuerza impulsora, diferencia de humedades de saturación en la interfase y absoluta en el seno del aire.

21.2.1.2. Transmisión de calor a través del aire

El caudal de calor sensible transmitido a través del aire puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$Ms\,dT = h_c(a_c S\,dl)(T_i - T) \qquad [21.16]$$

donde:

a_c = Superficie por unidad de volumen de relleno, útil para la transmisión de calor entre el aire y el agua.
h_c = Coeficiente individual de transmisión de calor a través de la fase gaseosa.
T_i = Temperatura interfacial.
T = Temperatura en el seno del aire.

Por otra parte el caudal de calor latente transmitido se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda_0 M\, d\mathcal{H} = \lambda_0 k'(a_M S\, dl)(\mathcal{H}_i - \mathcal{H}) \qquad [21.17]$$

donde λ_0 es el calor latente de vaporización del agua a la temperatura de referencia T_0; y a_M es la superficie interfacial por unidad de volumen de relleno útil para la transferencia de materia entre el aire y el agua.

Por consiguiente, el caudal de calor total transmitido será:

$$M\, dH = M(s\, dT + \lambda_0\, d\mathcal{H}) = [h_c(a_c S\, dl)(T_i - T)] + [\lambda_0 k'(a_M S\, dl)(\mathcal{H}_i - \mathcal{H})] \qquad [21.18]$$

21.2.1.3. Transmisión de calor a través de la fase líquida

El caudal de calor sensible transmitido a través del agua puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$L_m c^L\, dT^L = h_L(a_c S\, dl)(T^L - T_i) \qquad [21.19]$$

donde:

h_L = Coeficiente individual de transmisión de calor a través de la fase líquida.

21.2.1.4. Ecuaciones integrales

Integrando a lo largo de toda la columna las Ecuaciones [21.1], [21.3], [21.15], [21.16] y [21.19] se tiene:

$$[21.1] \rightarrow \qquad \int_{\mathcal{H}_1}^{\mathcal{H}_2} M\, d\mathcal{H} = \int_{L_1}^{L_2} dL \quad \therefore \quad M(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1) = L_2 - L_1 \qquad [21.20]$$

que representa el balance de materia en toda la columna.

$$[21.3] \rightarrow \qquad \int_{H_1}^{H_2} M\, dH = \int_{T_1^L}^{T_2^L} L_m c^L\, dT^L \quad \therefore \quad M(H_2 - H_1) = L_m c^L(T_2^L - T_1^L) \qquad [21.21]$$

que representa el balance entálpico en toda la columna.

Igualando el término de la Ecuación [21.1] de balance de materia con el correspondiente a transmisión de calor dado por la Ecuación [21.7] se tiene:

$$[21.15]: \qquad M\, d\mathcal{H} = k'(a_M S\, dl)(\mathcal{H}_i - \mathcal{H}) \quad \therefore \quad dl = \frac{M/S}{k' a_M} \frac{d\mathcal{H}}{\mathcal{H}_i - \mathcal{H}}$$

$$l = \frac{M/S}{k' a_M} \int_{\mathcal{H}_1}^{\mathcal{H}_2} \frac{d\mathcal{H}}{\mathcal{H}_i - \mathcal{H}} \qquad [21.22]$$

ecuación de diseño que nos da la altura de la columna l, como el producto de la altura de la unidad de transferencia referido a la fase gaseosa: $\{(M/S)/k' a_M\}$ por el número de unidades de transferencia dado por:

$$\int_{\mathcal{H}_1}^{\mathcal{H}_2} \frac{d\mathcal{H}}{\mathcal{H}_i - \mathcal{H}}$$

Por otra parte, teniendo en cuenta la Ecuación [21.16]:

[21.16]: $$Ms\,dT = h_c(a_c S\,dl)(T_i - T) \quad \therefore \quad dl = \frac{Ms/S}{h_c a_c}\,\frac{dT}{T_i - T}$$

$$l = \frac{Ms/S}{h_c a_c}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T_i - T} \qquad [21.23]$$

Ecuación de diseño que da la altura de la columna l, como producto de la altura a la unidad de transferencia referida a la fase gaseosa: $\{(Ms/S)/h_c a_c\}$ por el número de unidades de transferencia dado por:

$$\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T_i - T}$$

Análogamente de la Ecuación [21.19]:

[21.19]: $$L_m c^L\,dT^L = h_L(a_c S\,dl)(T^L - T_i) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad dl = \frac{L_m c^L/S}{h_L a_c}\,\frac{dT^L}{T^L - T_i} \quad \Rightarrow \quad l = \frac{L_m c^L/S}{h_L a_c}\int_{T_1^L}^{T_2^L}\frac{dT^L}{T^L - T_i} \qquad [21.24]$$

Ecuación de diseño que proporciona la altura de la columna, l, como producto de la unidad de transferencia referida a la fase líquida: $\{(L_m c^L/S)/h_c a_c\}$ por el número de unidades de transferencia dado por:

$$\int_{T_1^L}^{T_2^L}\frac{dT^L}{T^L - T^i}$$

21.2.1.5. Humidificación adiabática

En la Figura 21.7 se representa de forma esquemática la superficie interfacial agua-aire con los perfiles de humedades absolutas $\mathcal{H}$, y de temperatura T, para la fase gaseosa, así como también las direcciones de los flujos de vapor de agua hacia la fase gaseosa y de transmisión de calor latente hacia la fase gaseosa y de calor sensible desde la fase gaseosa a la superficie interfacial. El perfil de temperaturas en la fase líquida permanece constante cumpliéndose:

$$T^L = T_i = T^{\text{sat}} = \text{cte}$$

Para este proceso de humidificación adiabática se cumple la condición siguiente:

Temperatura agua a la entrada = Temperatura agua a la salida =

= Temperatura húmeda del aire = Temperatura de saturación adiabática

Es decir:

$$T_1^L = T_2^L = T^L = T_i = T^{\text{sat}} = \text{cte}$$

Supóngase que la superficie interfacial para la transmisión de calor coincide con la correspondiente para la transferencia de materia:

$$a_c \equiv a_M$$

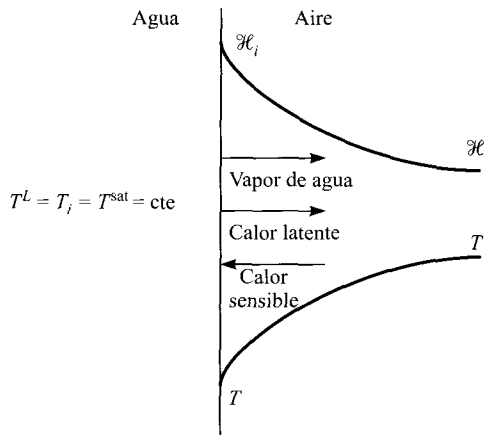


Figura 21.7. Representación gráfica esquematizada de la superficie interfacial agua-aire con los perfiles de humedades absolutas, $\mathcal{H}$, y de temperaturas, T, para la fase gaseosa, así como también de las direcciones de los flujos de vapor de agua hacia la fase gaseosa y de transporte de calor latente hacia la fase gaseosa y de calor sensible desde la fase gaseosa a la superficie interfacial. El perfil de temperaturas en la fase líquida permanece constante, cumpliéndose:

$$T^L = T_i = T^{sat} = \text{cte.}$$

y que para el agua líquida se cumple:

$$c^L = 1$$

Considerando la Ecuación [21.16], que nos da el caudal de calor sensible transmitido y reorganizando:

[21.16]: $$dl = \frac{Ms/S}{h_c a_c} \frac{dT}{T_i - T} \quad \therefore \quad dl = \frac{Ms/S}{h_c a_c} \frac{dT}{T^S - T}$$

Integrando a lo largo de toda la columna:

$$\int_0^l dl = \frac{Ms/S}{h_c a_c} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^S - T} \quad \therefore \quad l = \frac{Ms/S}{h_c a_c} \ln \frac{T^S - T_1}{T^S - T_2} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad l = \frac{Ms/S}{h_c a_c} \ln \frac{T_1 - T^S}{T_2 - T^S} \qquad [21.23']$$

que nos da la altura de la columna. El volumen de la misma será por consiguiente:

$$lS = \frac{Ms}{h_c a_c} \ln \frac{T_1 - T^S}{T_2 - T^S}$$

o bien transformando la ecuación anterior:

$$\frac{Ms}{S}(T_1 - T_2) = h_c a_c \frac{T_1 - T_2}{\ln\left(\frac{T_1 - T^S}{T_2 - T^S}\right)} l = h_c a_c \frac{(T_1 - T^S) - (T_2 - T^S)}{\ln\left(\frac{T_1 - T^S}{T_2 - T^S}\right)} l \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{Ms}{S}(T_1 - T_2) = h_c a_c (\Delta T)_{ml} l \qquad [21.23'']$$

Por otra parte, recordando la Ecuación [21.15] que iguala un término de la ecuación de balance de materia y otro de la correspondiente de transferencia de materia, reorganizando se tiene:

[21.15]: $$M\,d\mathcal{H} = k'(a_M S\,dl)(\mathcal{H}^S - \mathcal{H}) \quad \therefore \quad dl = \frac{M/S}{k'a_M}\,\frac{d\mathcal{H}}{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}}$$

$$l = \frac{M/S}{k'a_M}\int_{\mathcal{H}_1}^{\mathcal{H}_2}\frac{d\mathcal{H}}{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}} = \frac{M/S}{k'a_M}\ln\frac{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1}{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_2} \qquad [21.22']$$

que nos da la altura de la columna. El volumen de la misma sería:

$$\therefore \quad Sl = \text{volumen de la columna} = \frac{M}{k'a_M}\ln\frac{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1}{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_2} \qquad [21.22'']$$

Téngase en cuenta, que la integración se ha podido verificar ya que la humedad de saturación $\mathcal{H}^S$, a la temperatura de saturación T^S, permanece constante.

La Ecuación [21.22'] la podemos expresar de la forma siguiente:

[21.22'']: $$l = \underbrace{\frac{M/S}{k'a_M}}_{H_{UTM}}\underbrace{\ln\frac{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1}{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_2}}_{N_{UTM}} = H_{UTM}N_{UTM}$$

donde:

$H_{UTM} = \dfrac{M/S}{k'a_M}$: Altura de la unidad de transferencia referida a la fase gaseosa y al transporte de materia.

$N_{UTM} = \dfrac{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_1}{\mathcal{H}^S - \mathcal{H}_2}$: Número de unidades de transferencia referido a la fase gaseosa.

Análogamente de [21.23']:

$H_{UTC} = \dfrac{Ms/S}{h_c a_c}$: Altura de la unidad de transferencia referida a la fase gaseosa y a la transmisión de calor.

$N_{UTC} = \ln\dfrac{T_1 - T^S}{T_2 - T^S}$: Número de unidades de transferencia referido a la fase gaseosa y a la transmisión de calor.

Dividiendo miembro a miembro H_{UTM} para la transferencia de materia y H_{UTC} para la transmisión de calor se tiene:

$$\frac{\text{Altura unidad transferencia materia}}{\text{Altura unidad transferencia calor}} = \frac{\left(\dfrac{M/S}{k'a_M}\right)}{\left(\dfrac{Ms/S}{h_c a_c}\right)} = \frac{h_c}{k's} \cong 1$$

Es decir, son prácticamente iguales.

Y puesto que se verifica:

$$l = H_{UTM}N_{UTM} = H_{UTC}N_{UTC} \quad \therefore \quad \frac{l}{H_{UTM}} = \frac{l}{H_{UTC}} = N_{UTM} = N_{UTC}$$

21.2.1.6. Método del potencial entálpico.

Merkel, teniendo en cuenta el valor del módulo de Lewis: $\frac{h_c}{k's} \cong 1$ desarrolló este método simplificado. Se tiene:

$$\frac{h_c}{k's} \cong 1 \quad \therefore \quad h_c \cong k's \quad \text{y como} \quad a = a_c = a_M$$

podemos transformar la Ecuación [21.18] como sigue:

[21.18]: $M\,dH = M(s\,dT + \lambda_0\,d\mathcal{H}) = (k's)(a_cS\,dl)(T_i - T) + \lambda_0 k'(a_MS\,dl)(\mathcal{H}_i - \mathcal{H}) \quad \therefore$

$$M\,dH = k'(a_MS\,dl)[(s_iT_i + \lambda_0\mathcal{H}_i) - (sT + \lambda_0\mathcal{H})] \qquad [21.25]$$

Suponiendo $s_i = s$, de [21.4] y [21.25]:

$$M\,dH = k'(aS\,dl)(H_i - H) \quad \therefore \quad dl = \frac{M/S}{k'a}\,\frac{dH}{H_i - H} \qquad [21.26]$$

que nos da el elemento diferencial de altura de columna, dl, en función de la fuerza impulsora, diferencia de entalpías: $H_i - H$.

H_i = Entalpía del aire saturado a la temperatura T_i.

De [21.8] y [21.26]:

$$\left.\begin{array}{l}\text{[21.8]:}\quad M\,dH = L_mc^L\,dT^L \\ \text{[21.26]:}\quad L_mc^L\,dT^L = k'(aS\,dl)(H_i - H)\end{array}\right\} \therefore\ dl = \frac{L_m/S}{k'a}\,\frac{c^L\,dT^L}{H_i - H} \qquad [21.27]$$

Integrando [21.26]:
$$l = \frac{M/S}{k'a}\int_{H_1}^{H_2}\frac{dH}{H_i - H} \qquad [21.28]$$

Integrando [21.27]:
$$l = \frac{L_m/S}{k'a}\int_{T_1^L}^{T_2^L}\frac{c^L\,dT^L}{H_i - H} \qquad [21.29]$$

y representando por:

$$N_G = \int_{H_1}^{H_2}\frac{dH}{H_i - H} \qquad [21.30]$$

$$N_L = \int_{T_1^L}^{T_2^L}\frac{c^L\,dT^L}{H_i - H} \qquad [21.31]$$

$$l_G = \frac{M/S}{k'a} \qquad [21.32]$$

$$l_L = \frac{L_m/S}{k'a} \qquad [21.33]$$

donde:

N_G = Número de unidades de transferencia referido a la fase gaseosa.

N_L = Número de unidades de transferencia referido a la fase líquida.

l_G = Altura de la unidad de transferencia referida a la fase gaseosa.

l_L = Altura de la unidad de transferencia referida a la fase líquida.

Queda:

$$l = l_G N_G \qquad [21.34]$$

$$l = l_L N_L \qquad [21.35]$$

Ecuaciones, que nos dan la altura de la columna como producto de la correspondiente de la unidad de transferencia por el número de unidades de transferencia ya sea con referencia a la fase gaseosa o a la fase líquida respectivamente.

21.2.1.7. Cálculo del número de unidades de transporte

Teniendo en cuenta las Ecuaciones [21.27] y [21.19]:

$$\left.\begin{array}{ll} [21.27]: & L_m c^L dT^L = k'(aS\,dl)(H_i - H) \\ [21.19]: & L_m c^L dT^L = h_L(a_c S\,dl)(T^L - T_i) \end{array}\right\} k'(H_i - H) = h_L(T^L - T_i) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{H_i - H}{T_i - T^L} = -\frac{h_L}{k'} \qquad [21.36]$$

ecuación de una línea recta de pendiente $-h_L/k'$, conocida como recta de unión.

El procedimiento a seguir sería el siguiente:

En la Figura 21.8 se representa:

Línea de equilibrio: H_i frente a T_i.

Línea de operación: $M(H_2 - H_1) = L_m c^L (T_2 - T_1^L)$.

Línea de unión: $\dfrac{H_i - H}{T_i - T^L} = -\dfrac{h_L}{k'}$.

Téngase en cuenta que se cumple:

Enfriamiento del agua: Recta de operación por debajo de la línea de equilibrio.

Calentamiento del agua: Recta de operación por encima de la línea de equilibrio.

Nótese que en la humidificación adiabática del aire con recirculación del agua a temperatura constante: $T_1^L = T_2^L \Rightarrow$ La recta de operación se reduce a un punto.

La resolución de las integrales puede llevarse a cabo bien sea de forma gráfica o numérica; con fuerza impulsora media logarítmica o aritmética; o analítica, como se indica a continuación.

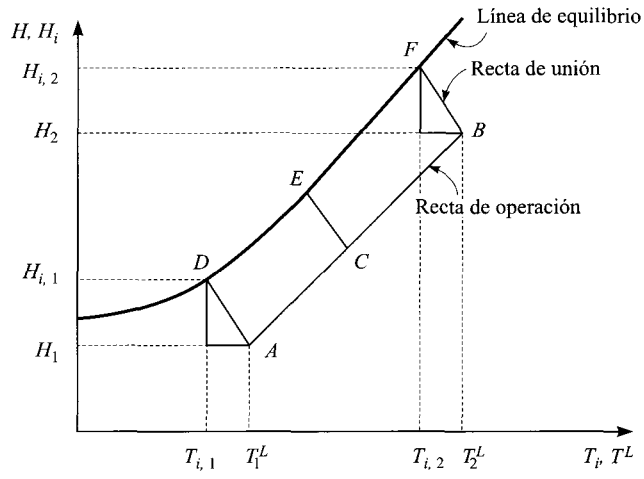


Figura 21.8. Representación gráfica en diagrama entalpía específica frente a temperatura, de las líneas de equilibrio, H_i frente a T_i; operación, $M(H_2 - H_1) = L_m c^L (T_2^L - T_1^L)$; unión, $\dfrac{H_i - H}{T_i - T^L} = -\dfrac{h_L}{K'}$ para el caso de la operación de enfriamiento del agua.

Integración gráfica

Utilizando la Ecuación [21.30], a modo de ejemplo, se representa la expresión subintegral $1/(H_i - H)$ frente a la variable de integración H, operándose de la forma siguiente:

— Para cada valor de H comprendido entre H_1 y H_2 se determina el correspondiente de H_i.
— Se encuentra la diferencia $H_i - H$.
— Se representa $1/(H_i - H)$ frente a H.
— Se determina el área bajo la curva entre los límites H_1 y H_2, que coincidirá con el número de unidades de transferencia N_G, referido a la fase gaseosa.

[21.30]:
$$N_G = \int_{H_1}^{H_2} \frac{dH}{H_i - H}$$

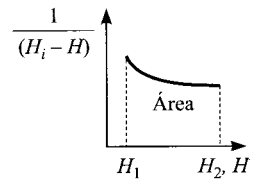


Figura 21.9. Determinación gráfica del número de unidades de transferencia, N_G.

De forma análoga se operaría con la Ecuación [21.31]:

— Para cada valor de T^L comprendido entre T_1^L y T_2^L se determina el correspondiente de H y de H_i.
— Se encuentra la diferencia $H_i - H$.
— Se representa $1/(H_i - H)$ frente a T^L.

— Se determina el área bajo la curva entre los límites T_1^L y T_2^L, que coincidirá con el número de unidades de transferencia, N_L, referido a la fase líquida.

[21.31]:
$$N_L = \int_{T_1^L}^{T_2^L} \frac{c^L dT^L}{H_i - H}$$

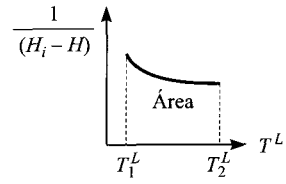


Figura 21.10. Determinación gráfica del número de unidades de transferencia, N_L.

Integración numérica

Teniendo en cuenta el significado de integral definida, considerando incrementos finitos de la variable de integración, la Ecuación [21.30] quedaría de la forma siguiente:

$$N_G = \sum_{H_1}^{H_2} \frac{\Delta H}{(H_i - H)_m} \qquad [21.37]$$

en donde $(H_i - H)_m$ representa el valor medio de la diferencia $(H_i - H)$ en el incremento de entalpía específica de la fase gaseosa ΔH. De como se elijan estos incrementos así será la aproximación del número de unidades de transferencia calculado al real.

Análogamente para la Ecuación [21.31], se obtendrá la Ecuación [21.38]:

$$N_L = \sum_{T_1^L}^{T_2^L} \frac{c^L \Delta T^L}{(H_i - H)_m} \qquad [21.38]$$

Valor medio de la fuerza impulsora

Seguimos operando con la Ecuación [21.30]. Supongamos que disponemos del valor de la diferencia $(H_i - H)$ para todo el intervalo de entalpías específicas para la fase gaseosa comprendida entre H_1 y H_2. Al ser $(H_i - H)_m$ constante puede salir fuera del signo integral, por lo que podemos escribir:

$$N_G = \int_{H_1}^{H_2} \frac{dH}{H_i - H} = \frac{1}{(H_i - H)_m} \int_{H1}^{H2} dH = \frac{H_2 - H_1}{(H_i - H)_m} \qquad [21.39]$$

Es decir, el número de unidades de transferencia N_G, referido a la fase gaseosa vendría dado por el cociente entre la diferencia de entalpías $H_1 - H_2$ y el valor medio de la diferencia $(H_i - H)_m$. El problema consistirá en determinar ese valor medio para todo el intervalo.

Fuerza impulsora media logarítmica

Si se verifica $H_i = cH$ también se verificará que:

$$(H_i - H) = c'H \qquad [21.40]$$

donde c y c', son dos constantes de proporcionalidad.

En la Figura 21.11 se representa H frente a $(H_i - H)$ como una línea recta.

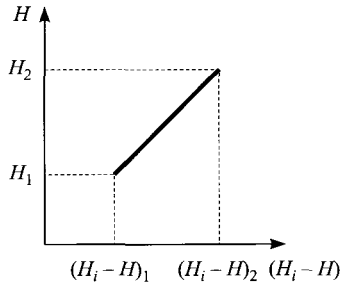


Figura 21.11. Representación gráfica H frente a $(H_i - H)$

La pendiente de dicha línea la podemos expresar tanto en forma diferencial como finita, al ser constante, por la Ecuación [21.41].

$$\frac{dH}{d(H_i - H)} = \frac{H_2 - H_1}{(H_i - H)_2 - (H_i - H)_1} \qquad [21.41]$$

Volviendo a la Ecuación [21.30] y teniendo en cuenta la Ecuación [21.41] llegaríamos a las expresiones siguientes:

$$N_G = \int_{H_1}^{H_2} \frac{dH}{H_i - H} = \frac{H_2 - H_1}{(H_i - H)_2 - (H_i - H)_1} \int_{(H_i - H)_1}^{(H_i - H)_2} \frac{d(H_i - H)}{H_i - H} =$$

$$= \frac{(H_2 - H_1)}{(H_i - H)_2 - (H_i - H)_1} \ln \frac{(H_i - H)_2}{(H_i - H)_1} = \frac{H_2 - H_1}{(H_i - H)_{ml}} \qquad [21.42]$$

Es decir, el número de unidades de transferencia N_G, referido a la fase gaseosa viene expresado por el cociente entre la diferencia $(H_2 - H_1)$ de las entalpías específicas para la fase gaseosa en los extremos del intervalo de operación y la media logarítmica de la diferencia $(H_i - H)$ para dichos extremos, es decir:

$$(H_i - H)_{ml} = \frac{(H_i - H)_2 - (H_i - H)_1}{\ln \dfrac{(H_i - H)_2}{(H_i - H)_1}}$$

Si se sustituyera la línea de equilibrio H_i frente a H, por una quebrada envolvente, también podríamos escribir:

$$N_G = \sum_{H_b = H_1}^{H_a = H_2} \frac{H_a - H_b}{\left\{ \dfrac{(H_i - H)_a - (H_i - H)_b}{\ln \left[\dfrac{(H_i - H)_a}{(H_i - H)_b} \right]} \right\}} = \sum_{H_b}^{H_a} \frac{H_a - H_b}{(H_i - H)_{ab,ml}} \qquad [21.43]$$

Es evidente que el valor de N_G calculado sería tan aproximado del verdadero como pequeño debería ser el segmento de quebrada.

Análogamente para N_L.

Fuerza impulsora media aritmética

Siempre que se verifique que la relación entre las fuerzas impulsoras en los extremos del intervalo sea menor o igual que 2, la fuerza impulsora media logarítmica pasa a ser la fuerza impulsora media aritmética, como se expresa a continuación:

$$\text{Si:} \quad (H_i - H)_1/(H_i - H)_2 < 2 \quad \Rightarrow \quad N_G = \frac{H_2 - H_1}{\left[\dfrac{(H_i - H)_2 - (H_i - H)_1}{2}\right]} = \frac{H_2 - H_1}{(H_i - H)_{ma}} \qquad [21.44]$$

Integración analítica

Puesto que la línea de equilibrio H_i frente a T_i, puede ajustarse a una ecuación empírica entre 15 y 50 °C con un error menor del 3%, se dispone de la Ecuación [21.36] representativa de la línea de unión y de la [21.45] de la línea de operación, podría resolverse la integración correspondiente a la Ecuación [21.30] o a la Ecuación [21.31] de forma analítica. A continuación pasamos a dar dichas ecuaciones en forma agrupada:

$$H_i = 16{,}57 - 0{,}8827T_i + 0{,}0371T_i^2 \quad \text{Curva de equilibrio entre 15 y 50 °C } (\pm 3\%)$$

[21.36]:
$$\frac{H_i - H}{T_i - T^L} = -\frac{h_L}{k'}$$

[21.8]:
$$M\,dH = L_m c^L\,dT^L \quad \Rightarrow \quad M(H - H_1) = L_m c^L (T^L - T_1^L) \qquad [21.45]$$

Puede expresarse H, H_i, T^L en función de T_i y con ello llevar acabo la integración de los segundos miembros de las ecuaciones:

[21.30]:
$$N_G = \int_{H1}^{H2} \frac{dH}{H_i - H}$$

[21.31]:
$$N_L = \int_{T_1^L}^{T_2^L} \frac{c^L\,dT^L}{H_i - H}$$

21.3. Coeficientes de transporte

Los datos sobre coeficientes de transporte procedentes de la bibliografía son muy escasos. Normalmente para la determinación de dichos coeficientes se requiere el desarrollo de dos experimentos de interacción aire-agua en la misma columna con un mismo relleno e iguales caudales de aire y agua respectivamente.

— Un experimento de humidificación adiabática con recirculación del agua a temperatura constante.
— Otro de deshumidificación del aire o de enfriamiento de agua no adiabático.

En el primero se calculan los coeficientes volumétricos de transporte k'_a y $h_c a$, que sirven de datos para el segundo experimento de las rectas de unión $-h_c a/k'_a$ y finalmente $h_L a$.

Este método tropieza en la práctica con el grave inconveniente de la medida de las fuerzas impulsoras $(\mathcal{H}^S - \mathcal{H})$ y $(T^S - T)$ en la parte superior de la columna, en el experimento de humidificación adiabática. De aquí que los datos experimentales de la bibliografía den casi siempre los coeficientes globales de transporte.

El coeficiente global para la transferencia de materia viene dado por la siguiente expresión:

$$M\,dH = k'(aS\,dl)(H_i - H) = K'(aS\,dl)(H_{T^L} - H) \qquad [21.46]$$

en donde se introduce una fuerza impulsora global $(H_{T^L} - H)$, diferencia entre la entalpía específica del aire saturado a la temperatura T^L, y la real del mismo. Este coeficiente se podría utilizar con confianza en los dos casos siguientes:

— Las condiciones de operación permiten que el coeficiente volumétrico de transporte de calor, $h_c a$, en la fase líquida resulta muy elevado, por lo que T y T^S son prácticamente coincidentes.

— La curva de equilibrio en el tramo de interés puede considerarse recta, cumpliéndose para toda la columna la relación siguiente:

$$\frac{H_i - H}{H_{T^L} - H} = \frac{K'a}{k'a} = \text{cte} \qquad [21.47]$$

Por otra parte el coeficiente global para la transmisión de calor puede expresarse en la forma siguiente:

$$Ms\,dT = h_c(aS\,dl)(T_i - T) = U_c(aS\,dl)(T^L - T) \qquad [21.48]$$

es decir, introduciendo una fuerza impulsora global diferencia entre las temperaturas en el seno de ambas fases. Para poder utilizar con garantía el valor experimental del mismo, deberá cumplirse que las condiciones de operación serán tales que resulte un coeficiente $h_c a$ muy elevado, es decir, la resistencia a la transmisión de calor en la fase líquida deberá ser muy pequeña, por lo que T y T^L serán prácticamente iguales.

Cumpliéndose también:

$$\frac{T_i - T}{T^L - T} = \frac{U_c a}{h_c a} = \text{cte} \qquad [21.49]$$

21.3.1. Método de Mickley

Mickley propuso un método para la determinación de los coeficientes individuales volumétricos de transporte, que solo necesita el desarrollo de un único experimento de interacción aire-agua, que no sea de humidificación adiabática, en una columna con el relleno de que se trate. El método se basa en una ecuación deducida por él del siguiente modo.

Recordando la Ecuación [21.16] de transmisión de calor en la fase gaseosa, así como también la relación de Lewis, se puede llegar a la siguiente ecuación:

$$\left.\begin{array}{l} [21.16]:\ Ms\,dT = h_c(a_c S\,dl)(T_i - T) \\ \text{Relación de Lewis: } \dfrac{h_c}{k's} \approx 1 \ \therefore\ h_c = k's \end{array}\right\} \begin{array}{l} Ms\,dT = (k's)(aS\,dl)(T_i - T) \quad \therefore \\ M\,dT = k'(aS\,dl)(T_i - T) \end{array} \qquad [21.50]$$

Por otra parte, de las Ecuaciones [21.46] y [21.50]:

$$\frac{M\,dH}{M\,dT} = \frac{k'(aS\,dl)(H_i - H)}{k'(aS\,dl)(T_i - T)} \quad \therefore \quad \frac{dH}{dT} = \frac{H_i - H}{T_i - T} \qquad [21.51]$$

Ecuación [21.51] que nos proporciona el valor de la pendiente de la tangente a la curva $H = H(T)$, en un punto (H, T) de la misma. Una reflexión sobre esta circunstancia nos lleva al planteamiento del siguiente procedimiento operativo.

En el diagrama entalpía específica H frente a la temperatura T, de la Figura 21.12, se representan:

— Línea de equilibrio: PQ.
— Línea de operación: AB.
— Rectas de unión: AC, DE, etc.
— M: (H_1, T_1).
— C: $(H_{i,1}, T_{i,1})$.

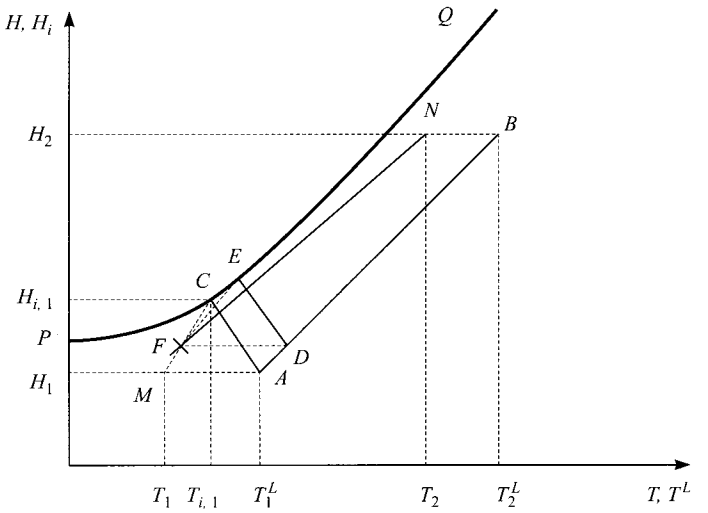


Figura 21.12. Representación gráfica en diagrama entalpía específica H frente a la temperatura T de las líneas de: equilibrio, PQ; operación, AB; unión, AC, DE, etc.; y de los puntos representativos, $M(H_1, T_1)$; $C(H_{i,1}, T_{i,1})$; $A(H_1, T_1^L)$; $B(H_2, T_2^L)$; D; E y $N(H_2, T_2)$; en una operación de interacción aire-agua.

El trazado del segmento MC nos permite calcular la pendiente de la recta que pasa por M y C, que resulta ser:

$$\text{Pendiente recta } MC\text{: } \frac{(H_i - H)_1}{(T_i - T)_1} = \frac{\text{Fuerza impulsora diferencia de entalpías}}{\text{Fuerza impulsora diferencia de temperaturas}} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{(H_i - H)_1}{(T_i - T)_1} = \frac{H_{i,1} - H_1}{T_{i,1} - T_1} = \left(\frac{dH}{dT}\right)_1 \qquad [21.52]$$

Sobre el segmento MC, represéntese el punto F, suficientemente cercano a M y proyéctese dicho punto F sobre la recta de operación AB, como el punto D, por el cual se hace trazar una nueva línea de unión, DE.

Operando en forma análoga, sobre el segmento *FE*, se trazaría otro nuevo punto que habría que proyectar sobre la recta de operación y sobre cuya proyección habría que trazar otra nueva línea de unión, etc.

$$F : (H_F, T_F)$$

$$\text{Pendiente recta } FE: \quad \frac{(H_i - H)_F}{(T_i - T)_F} = \left(\frac{dH}{dT}\right)_F$$

Como resultado de este procedimiento operativo se ha conseguido construir la línea *MN*, que evidentemente no debería tener punto de contacto alguno con la de equilibrio *PQ*, y cuyo punto *N* (H_2, T_2) es conocido.

Es evidente que será difícil que aplicando el procedimiento indicado, partiendo de *M*, se llegue a *N* de forma inmediata, pues todo va a depender de las amplitudes de los incrementos que sobre los segmentos *MC*, *FE*, etc. se hayan tomado, por lo que no habrá más remedio que considerar distintos incrementos y repetir el procedimiento hasta que se cumpla lo establecido.

A continuación pasamos a resumir el procedimiento comentado para la determinación de la curva *MN*:

1. Se fijan *A* y *B* puntos extremos de la recta de operación, así como también *M* y *N* de coordenadas $(H, T)_1$ y $(H, T)_2$.
2. Se supone un valor para la pendiente de la tangente a la curva $H = H(T)$:

$$\left(\frac{-h_L}{k'}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{H_i - H}{T_i - T} = \frac{dH}{dT}$$

3. Se sigue el método gráfico incremento a incremento desde la base ① hasta el tope ②.

   Si el valor dado para $\left(\frac{-h_L}{k'}\right)_{\text{sup}}$ es correcto, se verificará que:

   En ②: $(T_2)_{\text{cal}} = (T_2)_{\text{exp}}$.

   En caso contrario se supone un nuevo valor para $\left(\frac{-h_L}{k'}\right)$.

4. Conocidas las rectas de unión se evalúa el número de unidades de transferencia N_G dado por la Ecuación [21.28].

5. Como también se conocerán *l* y *M*/*S*.

   Se calcula *k'a*:

$$l = \frac{M/S}{k'a}\int_{H_1}^{H_2}\frac{dH}{H_i - H} \quad \therefore \quad k'a = \frac{M/S}{l}\int_{H_1}^{H_2}\frac{dH}{H_i - H}$$

$$\text{De: } -\frac{h_L a}{k'a} \quad \text{y} \quad k'a \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{h_L a}{k'a}\right)(k'a) = h_L a$$

6. Aplicando la relación de Lewis, tomando un valor medio para *s*:

$$\frac{h_c a}{(k'a)s} \cong 1 \quad \Rightarrow \quad h_c a \cong (k'a)s$$

21.3.2. Ecuaciones empíricas para los coeficientes de transporte individuales

A continuación se recogen algunas ecuaciones empíricas para los coeficientes de transporte:

$$k' = 0{,}034 G^{0{,}82} L_h^{0{,}12} e^{(0{,}82 T_m - 37 \mathcal{H}_m)} \qquad [21.53]$$

donde:

k' = Coeficiente de transferencia de materia con las dimensiones: $[k'] = \text{kg/(hm}^2 \Delta H)$.

L_h = Caudal de mojado del agua $L_h = \dfrac{L_m}{S}$, con las dimensiones: $[L_n] = \text{kg/(hm)}$.

T_m = Temperatura media del aire $\dfrac{(T + T_i)_1 + (T + T_i)_2}{2}$, con las dimensiones: $[T] = {}^{\circ}\text{C}$.

$\mathcal{H}_m$ = Humedad media del aire $\dfrac{\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2}{2}$, con las dimensiones: $[\mathcal{H}_m]$ = kg vapor/kg aire seco.

G = Velocidad másica del aire, con las dimensiones: $[G] = \text{kg/hm}^2$.

$$h_c = 0{,}034 s_m G^{0{,}82} L_h^{0{,}12} e^{(0{,}05 T_m - 37 \mathcal{H}_m)} \qquad [21.54]$$

donde:

h_c = Coeficiente individual de transmisión de calor, con las dimensiones: $[h_c] = \text{Kcal/(hm}^2\,{}^{\circ}\text{C)}$.

s_m = Calor húmedo medio $s_m = \dfrac{s_1 + s_2}{2}$, con las dimensiones: Kcal/kg °C.

y

$$h_L = 1{,}73 \cdot 10^{-6} G^{1{,}8} L_h e^{(53 \mathcal{H}_m - 0{,}09 T_m)} \qquad [21.55]$$

donde:

h_L = Coeficiente individual de transmisión de calor, con las dimensiones: $[h_L] = \text{Kcal/(hm}^2\,{}^{\circ}\text{C)}$.

Los intervalos de las variables para la aplicación de las anteriores ecuaciones fueron las siguientes:

$$1650 \leqslant G \leqslant 11\,600 \quad ; \quad 76{,}8 \leqslant L_h \leqslant 577$$
$$20 \leqslant T_m \leqslant 24 \quad ; \quad 0{,}009 \leqslant \mathcal{H}_m \leqslant 0{,}017$$

Otras expresiones para los coeficientes volumétricos de transporte son las siguientes:

$$k'a = 1{,}25 G^{0{,}82} \left(\frac{L_m}{S}\right)^{0{,}12} e^{(0{,}05 T_m - 37 \mathcal{H}_m)} \qquad [21.56]$$

donde:

$k'a$ = Coeficiente volumétrico individual de transferencia de mateira.

S = Sección de la columna.

$$h_c a = 1{,}25 G^{0{,}82} \left(\frac{L_m}{S}\right)^{0{,}12} e^{(0{,}05 T_m - 37 \mathcal{H}_m)} \qquad [21.57]$$

donde:

$h_c a$ = Coeficiente individual volumétrico de transmisión de calor en la fase gaseosa.

y

$$h_L a = 1{,}4 \cdot 10^{-6} G^{1{,}8} \left(\frac{L_m}{S}\right) e^{(53 \mathcal{H}_m - 0{,}09 T_m)} \qquad [21.58]$$

donde:

$k_L a$ = Coeficiente individual volumétrico de transmisión de calor en la fase líquida.

Todas las demás magnitudes tienen el significado expresado anteriormente.

Los intervalos de las variables para la aplicación de las tres últimas ecuaciones fueron los siguientes:

$$5700 \leqslant G \leqslant 15\,100 \quad ; \quad 6800 \leqslant \frac{L_m}{S} \leqslant 9500$$

Téngase en cuenta que se cumple:

$$L_h = \frac{L_m}{S} \frac{1}{a}$$

21.4. Ejemplos

EJEMPLO 21.1.

Para un determinado proceso que opera con aire de temperatura y humedad controladas, se necesitan 7500 kg de aire seco por hora, con humedad del 20% y temperatura de 55 °C.

Este aire se ha de obtener acondicionando aire del 20% de humedad y 21 °C:

— Calentándolo primero.

— Humidificándolo adiabáticamente después hasta la humedad deseada.

— Calentando finalmente hasta 55 °C el aire humidificado.

La etapa de humidificación se lleva a cabo en una cámara de pulverización.

Suponiendo que el aire que sale de la cámara de pulverización está a 2 °C por encima de la temperatura de saturación adiabática,

Calcular:

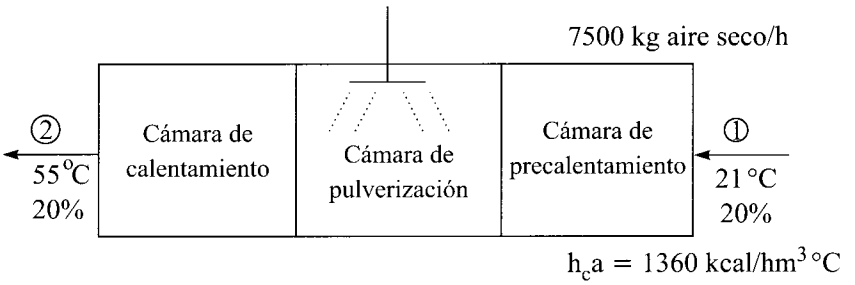
La temperatura a la que hay que precalentar el aire, la temperatura a la que saldrá de la cámara, la cantidad de calor necesario para el precalentamiento, y el volumen que ha de tener la cámara de pulverización.

Datos y notas:

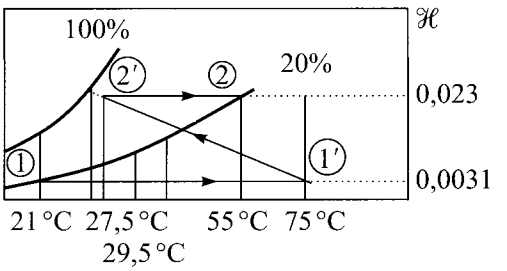
Tómese $h_c a$ = 1360 Kcal/(hm^3 °C).

Utilícese el diagrama de humedad o psicrométrico.

Solución:



En la figura se representa dentro del diagrama de humedad, el camino temperatura-humedad que sigue el aire.



①: (21 °C, 0,0031)

$\mathcal{H}_2 = 0{,}023$ El aire que sale de la cámara de pulverización tiene la misma humedad y está 2 °C por encima de la temperatura de saturación adiabática es decir se corresponde con el punto (2').

$T^{sat} = 27{,}5$ °C ①: $\{\mathcal{H}_{2'} = 0{,}023,\ T = 27{,}5\ °C + 2 = 29{,}5\ °C\}$

$\mathcal{H}_1 = 0{,}0031$ Para alcanzar la línea de enfriamiento adiabático correspondiente a la temperatura de 27,5 °C, la temperatura del aire de salida del precalentador (intersección de la horizontal $\mathcal{H} = 0{,}0031$ con la línea de humidificación adiabática correspondiente a 27,5 °C), tiene que ser: 75 °C

Del diagrama de humedad:

Calor húmedo del aire original s(21 °C y 0,0031) = 0,241 Kcal/(kg aire seco °C).

$$\left.\begin{matrix}\text{Calor húmedo del aire saliente de} \\ \text{la cámara de pulverización}\end{matrix}\right\} s(29{,}5\ °C,\ 0{,}023) = 0{,}250\ \frac{\text{Kcal}}{(\text{kg aire seco } °C)}$$

$$\bar{s} = \frac{0{,}241 + 0{,}250}{2} = 0{,}2455\ \frac{\text{kcal}}{(\text{kg aire seco } °C)}$$

Calor necesario para precalentar el aire:

$$Ms_1(T_{1'} - T_1) = (7500)(0{,}241)(75 - 21) = 97\,600 \text{ Kcal/h}$$

Ídem para calentar el aire:

$$Ms_2(T_2 - T_{2'}) = (7500)(0{,}250)(55 - 29{,}5) = 47\,800 \text{ kg/h}$$

Calor total necesario:

$$97\,600 + 4780 = 145\,400 \text{ Kcal/h}$$

Volumen de la cámara de pulverización.
Suponemos humidifcación adiabática:

$$(21.23') \quad \Rightarrow \quad l = \frac{M\bar{s}/S}{h_c a_c} \ln \frac{T^S - T_1}{T^S - T_2} \quad \therefore \quad IS = \text{volumen} = \frac{M\bar{s}}{h_c a_c} \ln \frac{T^S - T_1}{T^S - T_2}$$

$$\therefore \quad \text{vol} = \frac{(7500)(0{,}2455)}{1360} \ln \frac{75 - 27{,}5}{29{,}5 - 27{,}5} = 4{,}27 \text{ m}^3$$

EJEMPLO 21.2.

Se enfría agua desde 110 °F (43,4 °C) hasta 80 °F (26.7°C) en una torre, bajo condiciones tales que la altura de la unidad de transferencia es de 1,75 ft (0,5334 m).

El aire penetra por el fondo de la torre a 75 °F (23.9 °C) y con una temperatura húmeda de 70 °F (21.1 °C).

Calcúlese la altura de la torre si se utiliza un caudal de aire 1,33 veces el caudal mínimo.

Despréciese la resistencia que ofrece la fase líquida a la transmisión de calor.

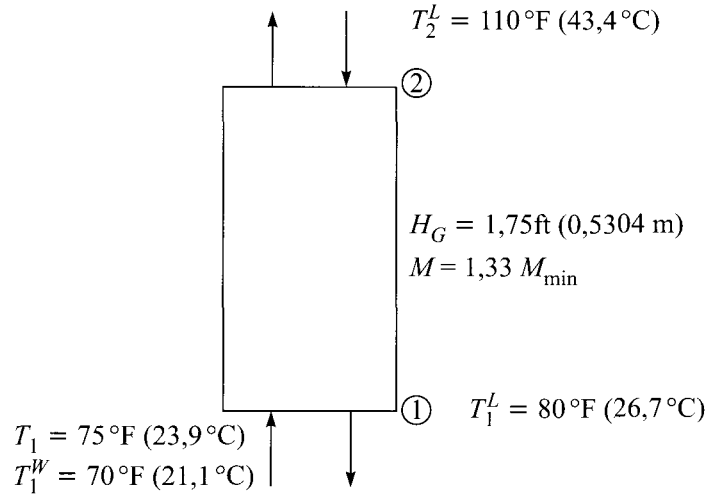
Datos y notas:

Utilícese el diagrama de humedad o psicrométrico.

Diagrama de equilibrio entalpía aire saturado (H_i) frente a temperatura, se da a continuación:

Temperatura °F	Entalpía BTU/lb
60	26,46
70	34,09
80	43,69
90	55,93
100	71,73
110	92,34

Solución:



En diagrama H, $H_i - T^L$, T_i se representa la línea de equilibrio:

$$H_i \text{ (BTU/lb)} \quad \text{frente} \quad \text{a } T_i \text{ (°F)}$$

Puesto que la T^W coincide con la saturación adiabática, la temperatura del aire entrante:

$$T_1 = 75\,°\text{F} \quad \text{y} \quad T_1^W = 70\,°\text{F}$$

nos lleva a una entalpía para el aire entrante que es la misma que para el aire saturado a 70°F.
Así tenemos:

$$H_1 = 34{,}09 \cong 34{,}1 \text{ BTU/lb} \quad , \quad (18{,}95 \text{ Kcal/kg})$$

$$T_1^L = 80\,°\text{F} \quad , \quad (26{,}7\,°\text{C})$$

Punto inicial de la recta de operación ($H_1 = 34{,}1$, $T_1^L = 80$) que representamos.
El punto final de la línea de operación debe cumplir con:

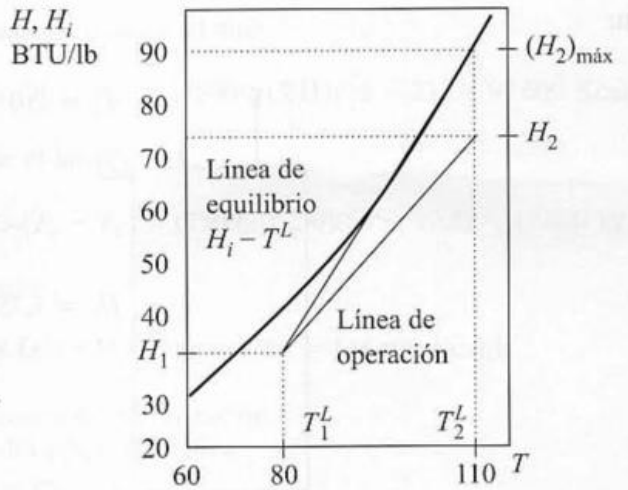
$$T_2^L = 110\,°\text{F} \quad , \quad (43{,}4\,°\text{C})$$

y se situará en lugar tal que se cumpla:

$$M = 1{,}33 M_{\text{mín}}$$

Línea de operación:

$$M\,dH = L_m c^L\,dT^L \quad \therefore \quad \frac{dH}{dT^L} = \frac{L_m c^L}{M} = \frac{H_2 - H_1}{T_2^L - T_1^L}$$



$$\frac{L_m c^L}{M} = \frac{L_m c^L}{1{,}33 M_{\text{mín}}} = \frac{1}{1{,}33}\left(\frac{L_m c^L}{M_{\text{mín}}}\right) = \frac{1}{1{,}33}\left(\frac{L_m c^L}{M}\right)_{\text{mín}}$$

Desde (H_1, T_1^L) se traza la recta de mayor pendiente (tangente a la línea de equilibrio), de la que determinaremos $\left(\frac{L_m c^L}{M}\right)_{\text{mín}}$.

$$\left(\frac{L_m c^L}{M}\right)_{\text{mín}} = \frac{(H_2)_{\text{máx}} - H_1}{T_2^L - T_1^L} = \frac{89{,}4 - 34{,}1}{110 - 80} = 1{,}84$$

$$\frac{L_m c^L}{M} = \frac{1}{1{,}33}(1{,}84) = 1{,}39 = \frac{H_2 - H_1}{T_2^L - T_1^L} = \frac{H_2 - 34{,}1}{110 - 80} \quad \therefore \quad H_2 = 75{,}6 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}} \quad , \quad \left(42{,}0 \frac{\text{Kcal}}{\text{kg}}\right)$$

Así el punto final de la línea de operación es :

$$H_2 = 75{,}6 \text{ BTU/lb}$$

$$T_2^L = 100\,^{\circ}\text{F}$$

que representamos.

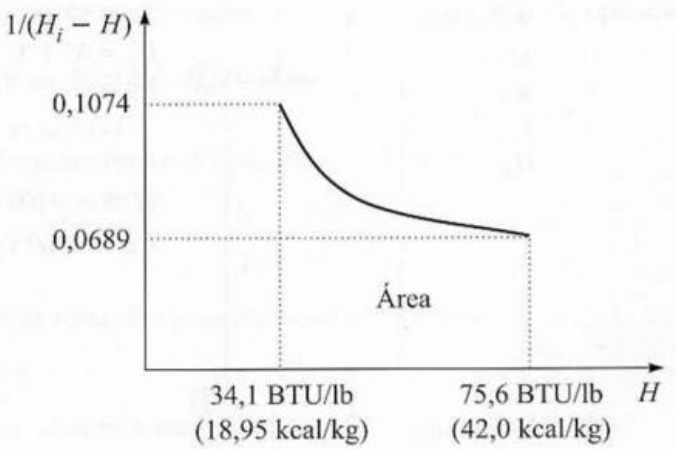
El número de unidades de transferencia:

$$N_G = \int_{34{,}1}^{75{,}6} \frac{dH}{H_i - H} \quad ; \quad H_i = H^{\text{sat}}$$

Construimos la tabla:

T^L (°F) (°C)	H (BTU/lb) (Kcal/kg)	$1/(H_i - H)$ (lb/BTU) (kg/Kcal)
80 ... 26,7	34,1 ... 18,95	0,1074 ... 0,0528
90 ... 32,3	47,9 ... 20,6	0,1395 ... 0,0376
100 ... 37,8	61,8 ... 24,3	0,1170 ... 0,0291
110 ... 43,4	75,6 ... 42,0	0,0689 ... 0,0238

Se representa: $1/(H_i - H)$ frente a H.



$N_G = 5{,}0$

Altura de la columna: $H = H_G N_G = (1{,}75)(5{,}0) = 8{,}75$ ft , (2.667 m)

EJEMPLO 21.3.

En una columna de tiro forzado se humidifica 9400 kg/(m^{2}h) de aire a 21 °C, desde una humedad relativa $\mathcal{H}^R = 30\%$ a $\mathcal{H}^R = 80\%$, poniéndolo en contacto con 8210 kg/(m^{2}h) de agua a 45,1°C.

El coeficiente $k'a$ volumétrico de transferencia de materia vale 4900 kg/(m^{3}h$\Delta\mathcal{H}$).

La resistencia a la transmisión de calor en la fase líquida se puede suponer nula.

Calcular:

1) Altura de la columna.

2) Caudal de agua por unidad de superficie, que abandona la columna.

Datos y notas:

— Línea de equilibrio para el sistema aire-agua:

H_i Kcal/kg	4,39	6,94	10,00	13,67	18,14	23,74	39,54	65,22	109,9	189,96
T °C	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70

— Utilícese el diagrama de humedad.

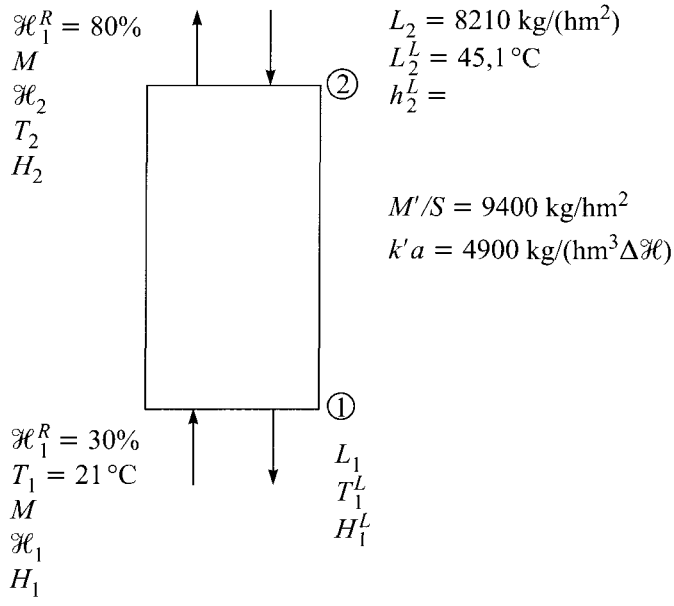
— Utilícese la tabla de presiones de vapor de agua.

Temperatura (°C)	10	20	30	40
Presión de vapor (mmHg)	9,2	17,53	31,82	55,32

Tómese para el calor de vaporización del agua el valor constante:

$$\lambda_0 = 595 \text{ Kcal/kg}$$

Solución:



$$\frac{M}{S} = \frac{M'}{S}\frac{1}{(1+\mathcal{H})}$$

$$\mathcal{H} = \frac{18}{29}\frac{\mathcal{H}^R p^S}{P - \mathcal{H}^R p^S} \tag{1}$$

Para

$$T_1 = 21\,^{\circ}\text{C} \xrightarrow[\text{Presión vapor saturación}]{\text{Tabla}} p_1^S = 18{,}65 \text{ mmHg}$$

$$\mathcal{H}_1 = \frac{18}{29}\frac{(0{,}30)(18{,}65)}{(760) - (0{,}30)(18{,}65)} = 0{,}0046 \frac{\text{kg vapor aire}}{\text{kg aire seco}}$$

$$\frac{M}{S} = \frac{9400}{1 + 0{,}0046} = 9357 \frac{\text{kg aire seco}}{(\text{hm}^2)}$$

$$s = s^G + c^V\mathcal{H} = 0{,}24 + 0{,}46\mathcal{H}$$

$$s_1 = 0{,}24 + 0{,}46\mathcal{H}_1 = 0{,}24 + 0{,}46(0{,}0046) = 0{,}242 \text{ Kcal/(kg °C)}$$

$$H = sT + \lambda_0\mathcal{H} \quad (\lambda_0 = 595 \text{ Kcal/kg})$$

$$H_1 = s_1T_1 + \lambda_0\mathcal{H}_1 = (0{,}242)(21) + (595)(0{,}0046) = 7{,}82 \text{ Kcal/kg}$$

Como la resistencia a la transmisión de calor es nula, se verifica:

$$h_L = \infty \quad \rightarrow \quad -\frac{h_L}{k'} = -\infty$$

Es decir, las pendientes de las líneas de unión, toman el valor infinito y por consiguiente serán perpendiculares al eje de abscisas.

Las líneas de unión verticales parten de un punto de la recta de operación y llegan hasta la línea de equilibrio.

Se representa en un diagrama H, H_i frente a T_1^L, T.

— La línea de equilibrio.
— El punto M representativo del gas, de coordenadas:

$$H_1 = 7{,}82 \text{ Kcal/kg}$$

$$T_1 = 21\,^{\circ}\text{C}$$

Para representar la recta de operación nos falta conocer:

$$T_1^L \quad \text{y} \quad H_2$$

por lo que habrá que realizar tanteos empleando el método de Mickley.

1º) Se supone un valor para T_2.

Se determina p_2^S a T_2 con $\mathcal{H}_2^R = 80\%$ y Ecuación (1):

$$\mathcal{H} = \frac{18}{29} \frac{\mathcal{H}_2^R p_2^S}{P - \mathcal{H}_2^R p_2^S} \tag{1}$$

Se calcula $\mathcal{H}_2$.

2º) A partir del balance de materia:

$$\frac{M}{S}(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1) = \left(\frac{L_2}{S} - \frac{L_1}{S}\right) \tag{2}$$

$$\left.\begin{aligned} &\frac{M}{S} = 9357 \text{ kg/(hm}^2\text{)} \\ &\mathcal{H}_1 = 0{,}0046 \\ &\mathcal{H}_2 = \text{calculado previamente} \\ &\frac{L_2}{S} = 8210 \text{ kg/(hm}^2\text{)} \end{aligned}\right\} \xrightarrow{(2)} \frac{L_1}{S}$$

Se calcula $\left(\frac{L_1}{S}\right)$.

Con $\mathcal{H}_2$ y la ecuación:

$$s = c^G + c^V\mathcal{H} = 0{,}24 + 0{,}46\mathcal{H}$$

Se calcula s_2:

$$s_2 = 0{,}24 + 0{,}46\mathcal{H}_2$$

Con s_2 y la ecuación:

$$H = ST + \lambda_0\mathcal{H}$$

Se calcula H_2:

$$H_2 = s_2 T_2 + 595 \mathcal{H}_2$$

3°) Se comienza con un valor de T_1^L (*) (determinado mediante un balance entálpico). Se sigue el procedimiento gráfico de Mickley hasta comenzar T_2.

En la tabla se resumen los resultados obtenidos en los cálculos propuestos:

T_2 (supuesto) (°C)	P_2^S (mmHg)	H_2 kg/kg	L_1/S kg/(hm^2)	H_2 Kcal/kg	T_1^L (°C)	T_2 (Método de Mickley) (°C)
35	42,17	0,0289	7983	26,05	25	30
30	31,8	0,0216	8051	20,40	31,3	28,8
28,5	29,1	0,0197	9069	18,80	33,1	28,5
27,5	27,53	0,0125	8880	17,84	34,2	27,5

$$\frac{L_1}{S} = 8880 \text{ kg/hm}^2$$

$$T_1^L = 34{,}2\,^\circ\text{C}$$

Relación de Lewis:

$$\frac{h_c}{k's} \cong 1 \quad \therefore \quad \frac{h_c}{k'} \cong \rightarrow s = \frac{s_1 + s_2}{2}$$

$$(h_c a) = (k'a)s = (4900)\left(\frac{\text{kg}}{\text{hm}^3 \Delta \mathcal{H}}\right)(0{,}245)\left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kg °C}}\right) = 1200\ \frac{\text{Kcal}}{\text{hm}^3\,^\circ\text{C}}$$

La altura de la columna:

$$l = \frac{M/S}{k'a} \int_{H_1}^{H_2} \frac{dH}{H_i - H} = H_G N_G$$

$$H_G = \frac{M/S}{k'a} = \frac{9357}{4900} = 1{,}91$$

$$N_G = \int_{H_1}^{H_2} \frac{dH}{H_i - H} = \frac{H_2 - H_1}{(H_i - H)_{ml}} = \frac{H_2 - H_1}{\dfrac{(H_{i2} - H_2) - (H_{i1} - H_1)}{\ln \dfrac{(H_{i2} - H_2)}{(H_{i1} - H_1)}}}$$

(*) $M\,dH = L_m c^L\,dT^L = L_m(1)\,dT^L \quad \therefore \quad M(H_2 - H_1) = L_2 T_2^L - L_1 T_1^L$

$9537(H_2 - 7{,}81) = (8210)(45{,}1) - L_1/S T_1^L \quad \Rightarrow \quad T_1^L$

H_2 y L_1/S, calculados en etapas anteriores.

Puesto que en el tramo que se considera la línea de equilibrio es prácticamente una recta.

$$\left.\begin{aligned} H_{i2} - H_2 &= 50{,}8 - 17{,}84 = 32{,}92 \\ H_{i1} - H_1 &= 29 - 7{,}82 = 21{,}18 \end{aligned}\right\}$$

Como

$$\frac{32{,}92}{21{,}8} < 2$$

se puede utilizar la media aritmética:

$$N_G = \frac{H_2 - H_1}{(H_i - H)_{ma}} = \frac{17{,}84 - 7{,}82}{\left(\dfrac{21{,}18 + 39{,}92}{2}\right)} = 0{,}37$$

$$l = H_G N_G = (1{,}91)(0{,}37) = 0{,}705 \text{ m}$$

22 Secado

22.1. Introducción

22.2. Análisis matemático
- 22.2.1 Datos de equilibrio y termodinámicos para la mezcla vapor-gas

22.3. Datos de equilibrio para sistemas sólido-fluido

22.4. Mecanismo

22.5. Balances de materia y entálpico

22.6. Datos sobre velocidad de secado

22.7. Cálculo del tiempo de secado en condiciones de secado constante

22.8. Cálculo del tiempo de secado en condiciones de secado variables
- 22.8.1. Secadores adiabáticos para sistemas aire-agua
  - 22.8.1.1. Velocidad de secado dada en forma analítica (secadores en contracorriente o en paralelo)
  - 22.8.1.2. Velocidad de secado dada en forma gráfica (secadores en contracorriente o en paralelo)
  - 22.8.1.3. Efecto del cambio de la razón de caudales de flujo, *m*, en secaderos en contracorriente
  - 22.8.1.4. Secadores en paralelo

22.9. Secadores de flujo dividido

22.10. Secadores adiabáticos para sistemas distintos del aire-agua

22.11. Secadores no adiabáticos para sistemas aire-agua
- 22.11.1. Secadores con calentamiento del gas
  - 22.11.1.1. Velocidad de secado dada en forma analítica
  - 22.11.1.2. Velocidad de secado dada en forma gráfica
  - 22.11.1.3. Velocidad de transmisión de calor a un secador isotermo

22.12. Sistemas distintos del aire-agua con o sin calentamiento del gas

22.13. Secadores en que el calor se transmite directamente al material

22.14. Ejemplos

22.1. Introducción

La operación de secado o desecación puede considerarse como la evaporación de un líquido volátil (normalmente agua), de un sólido poroso como madera, tejido, material pulverulento, etc., en presencia de un gas no condensable (generalmente aire).

Son numerosos los distintos tipos de secadores o desecadores donde llevar a cabo la operación de secado. En este capítulo consideramos uno de los más utilizados a escala industrial, es decir el secador tipo túnel, a través del cual pasa el material humedecido y se pone en contacto con la corriente gaseosa con flujo en paralelo, en contracorriente, o mixto.

No obstante el tratamiento genérico que se desarrolla en los distintos apartados de este capítulo, es equivalente al que se tendrá que hacer para los otros distintos casos.

Por otra parte, teniendo en cuenta la transmisión de calor, el secador puede ser adiabático o tener medios de calentamiento. Así, existen secadores en que el calor se proporciona al gas y aquellos en que el calor se suministra al material.

La operación de secado se puede considerar como una operación genérica de interacción gas-líquido, controlada tanto por la transferencia de materia como por la transmisión de calor. Normalmente la fase gas es aire y la líquida agua, cumpliéndose en este caso particular que el módulo de Lewis es prácticamente la unidad, no obstante para los casos en que la fase líquida sea distinta al agua, no se cumplirá dicha relación, haciéndose más compleja la representación gráfica en el diagrama psicrométrico, ya que las líneas de bulbo húmedo no coincidirán con las correspondientes de saturación adiabática.

El diseño de un secador implica:

— El conocimiento de la dirección de flujo del gas, respecto al del material a secar.
— Cómo se suministra el calor.
— El conocimiento de los coeficientes de transferencia de calor y transferencia de materia dentro del secador.

22.2. Análisis matemático

El problema básico del secado de un material humedecido está en:

— El cálculo del tiempo necesario para secar un material desde un contenido de humedad hasta otro menor, en un secador con una corriente dada de material humedecido que lo atraviesa y un aporte dado de calor.
— Las variantes del problema pueden ser:
  • Determinar la longitud del secadero, o la velocidad de circulación del material a través del mismo.
  • Determinación del contenido de humedad transcurrido un tiempo determinado de secado, o el caudal de calor, o el flujo de gas para llevar a cabo una operación determinada.

Para calcular el tiempo de secado en una situación determinada, se necesita el conocimiento de los datos de equilibrio y termodinámicos para la mezcla vapor-gas y para el sistema sólido-fluido, del mecanismo mediante el cual se verifica el secado del material sólido, de los datos de velocidad de secado y de la realización de los balances de materia y entálpicos sobre el sistema en el secadero.

Debido a la variedad de métodos utilizados en el cálculo del tiempo de secado en los distintos procesos de secado seguidos, éstos se han organizado en apartados para su mejor comprensión, de forma que el cálculo pueda realizarse para los siguientes casos:

— En condiciones de secado constante.
— En condiciones de secado variables en secaderos adiabáticos para sistema aire-agua con flujo en paralelo o con flujo en contracorriente.
— En secaderos con flujo dividido.
— En secaderos adiabáticos para sistemas distintos del aire-agua.
— En secaderos no adiabáticos para sistemas aire-agua, con calentamiento del gas.
— Para sistemas distintos del aire-agua, con calentamiento del gas.
— En secaderos en los que el calor se transmite directamente al material.

22.2.1. Datos de equilibrio y termodinámicos para la mezcla vapor-gas

Con respecto al desarrollo de este apartado, nos remitiremos a todo lo dicho en los correspondientes 20.2 a 20.8 del capítulo de interacción aire-agua dedicado a la psicrometría, ya que las ecuaciones encontradas se habían generalizado para interacción gas-líquido, aunque allí se aplicaran a sistemas aire-agua, por lo que pueden ser utilizadas para cualquier sistema.

22.3. Datos de equilibrio para sistemas sólido-fluido

Para los sistemas sólido-fluido necesitamos determinar las siguientes variables:

Humedad de un material sólido

Masa de líquido que acompaña a la unidad de masa de sólido seco W.

Humedad de equilibrio

Cuando la presión parcial del líquido que acompaña al sólido húmedo es igual a la presión de vapor en el fluido, se alcanza el equilibrio y la humedad del sólido se conoce como humedad de equilibrio W^*.

Es pues el límite al que puede llevarse el contenido de humedad de un material sólido por contacto con el fluido de humedad y temperatura determinadas, hasta alcanzar las condiciones de equilibrio.

Para condiciones dadas del gas, la humedad de equilibrio es función de:

— La naturaleza del material.
— La superficie del material.
— La temperatura del material.

En la Figura 22.1 se dan curvas de equilibrio a 25 °C para diferentes sustancias representando $\mathcal{H}^R$ (o p^v) frente a W^*.

Puede observarse como para cada material se obtiene una curva con hábito diferente, que va a depender del mecanismo a través del cual se verifica el transporte de materia y la transmisión de calor.

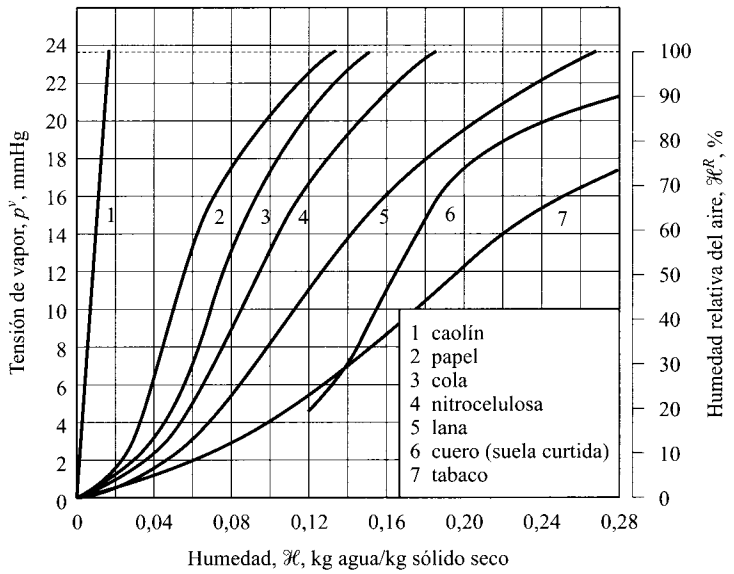


Figura 22.1. Representación gráfica en diagrama $\mathcal{H}^R$ frente a W de las humedades de equilibrio para: 1 caolín; 2 papel; 3 cola; 4 nitrocelulosa; 5 lana; 6 cuero (suela curtida), y 7 tabaco.

Cuerpo húmedo y cuerpo higroscópico

Cuando la presión de vapor del líquido que acompaña al sólido es menor que la tensión de vapor del líquido a la misma temperatura se dice que el sólido es *higroscópico*.

Análogamente, cuando el valor de ambas es igual se dice que es un *sólido húmedo*.

Humedad libre

A la diferencia $W - W^*$ siendo la humedad que puede perder el sólido después de un contacto prolongado con el gas en condiciones dadas y constantes depende tanto de W como de $\mathcal{H}^R$.

Humedad ligada

El valor de la de equilibrio del sólido en contacto con el gas saturado. Los sólidos con humedad ligada son los higroscópicos.

22.4. Mecanismo

Expuesto un sólido homogéneamente húmedo en el seno de un gas no saturado y a mayor temperatura que él, en reposo o movimiento, se desarrollarán tres fenómenos de transporte.

— Transmisión de calor desde el seno del aire a la superficie del sólido a través de la subcapa laminar.
— Evaporación del líquido superficial y transferencia del mismo como vapor desde la superficie del sólido al seno del gas a través de la subcapa laminar.

— Transporte del líquido desde el interior del sólido hasta su superficie para reemplazar el líquido evaporado.

En el secado por convección del gas, la velocidad global de secado puede estar determinada por las resistencias a la transmisión de calor y transferencia de materia en la fase gaseosa o por la resistencia al transporte en la fase sólida.

Cuando la resistencia en la fase gaseosa es controlante el líquido se suministra a la superficie del sólido tan rápidamente como puede ser evaporado, y la superficie permanecerá mojada.

Cuando controla la resistencia al transporte en el sólido, se limita la velocidad de movimiento del líquido en el sólido estableciéndose un gradiente de humedad.

La humedad puede moverse dentro del sólido por una gran variedad de mecanismos.

— En los lechos de arena y en sólidos con grandes poros, el movimiento del líquido se produce por tensión superficial.
— En coloides y geles, y en sólidos con poros muy finos, este movimiento se debe principalmente a la difusión molecular en estado líquido o vapor.
— En otros sólidos, el líquido es forzado hacia la superficie por un gradiente de presión resultante de la contracción de las capas más externas.

De lo dicho se deduce que diferentes mecanismos pueden verse involucrados en una operación de secado y que las resistencias controlantes pueden cambiar cuando el material es secado.

22.5. Balances de materia y entálpico

En la Figura 22.2 se representa de forma esquematizada un secadero tipo túnel en el que una corriente sólida caracterizada por las variables W_0 y T_0^M penetra en el mismo, poniéndose en contacto con otra gaseosa en contracorriente (línea continua) o en paralelo (línea de trazos) caracterizado por las variables $\mathcal{H}_0$, T_0. Una vez verificada la operación, la corriente de sólido sale con la condición caracterizada por las variables W_1, T_1^M y la corriente gaseosa análogamente sale con la condición caracterizada por las variables $\mathcal{H}_1$, T_1. El intercambio calorífico se representa por la corriente q, que en la Figura 22.2, se le hace salir del sistema.

La nomenclatura que utilizaremos se indica a continuación:

— Sólido entrante: Humedad: W_0 ; Temperatura: T_0^M.
— Sólido saliente: Humedad: W_1 ; Temperatura: T_1^M.

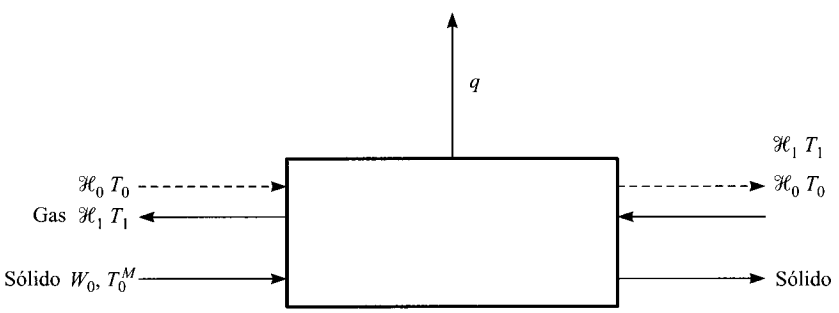


Figura 22.2. Diagrama de flujo de un secadero continuo con funcionamiento en contracorriente (líneas llenas) o paralelo (líneas de gas de trazos).

— Gas entrante: Humedad: $\mathcal{H}_0$; Temperatura: T_0.

— Gas saliente: Humedad: $\mathcal{H}_1$; Temperatura: T_1.

Balance de materia:

De acuerdo con la Figura 22.2, podremos escribir:

$$W_0 G^M + \mathcal{H}_0 G = W_1 G^M + \mathcal{H}_1 G \quad \therefore \quad W_0 - W_1 = \frac{G}{G^M}(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0) = m(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0) \qquad [22.1]$$

Donde representamos:

W = kg líquido/kg sólido seco.

G^M = kg sólido seco/tiempo.

G = kg gas seco/tiempo.

$m = \dfrac{G}{G^M}$ kg gas seco/kg sólido seco.

Puede observarse como la Ecuación [22.1] es una expresión indistinta para circulación en contracorriente o paralelo.

Balance entálpico:

Análogamente:

$$G^M h_0^M + G H_0 = G^M h_1^M + G H_1 + q \quad \therefore \quad h_0^M - h_1^M = m(H_1 - H_0) + \frac{q}{G^M} \qquad [22.2]$$

Donde representamos:

q = Pérdida de calor a los alrededores.

$-q$ = Suministro de calor al secadero.

$q = 0$ = Operación adiabática.

h^M = Kcal/kg sólido seco.

H = Kcal/kg gas seco.

Téngase en cuenta:

— Entalpía de la corriente de gas:

$$H = s(T - T'_0) + \mathcal{H}\lambda_0 \qquad [22.3]$$

— Entalpía de la corriente de sólido:

$$h^M = c^M(T^M - T'_0) + W c^L(T^L - T'_0) + \Delta H_0 = (c^M + c^L W)(T^M - T'_0) + \Delta H_0 \qquad [22.4]$$

— Se ha supuesto:

$T^M = T^L$.

c^M = Calor específico del material sólido.

c^L = Calor específico del líquido que humedece al sólido.

$T^M = T^L$ = Temperaturas respectivas del sólido y del líquido respectivamente.

ΔH_0 = Calor integral de mezcla del sólido con el líquido a T_0.

22.6. Datos sobre velocidad de secado

La velocidad a la que un líquido se evapora de un material bajo determinadas condiciones no puede predecirse de forma teórica sino que se debe determinar experimentalmente.

La velocidad de secado se determina por exposición del material mojado a una corriente de gas de temperatura y humedad dadas midiendo el contenido de líquido en función del tiempo.

Los resultados de un experimento de secado pueden representarse gráficamente bien:

Como W frente a t o como $-dW/dt$ frente a W.

La Figura 22.3 muestra resultados típicos:

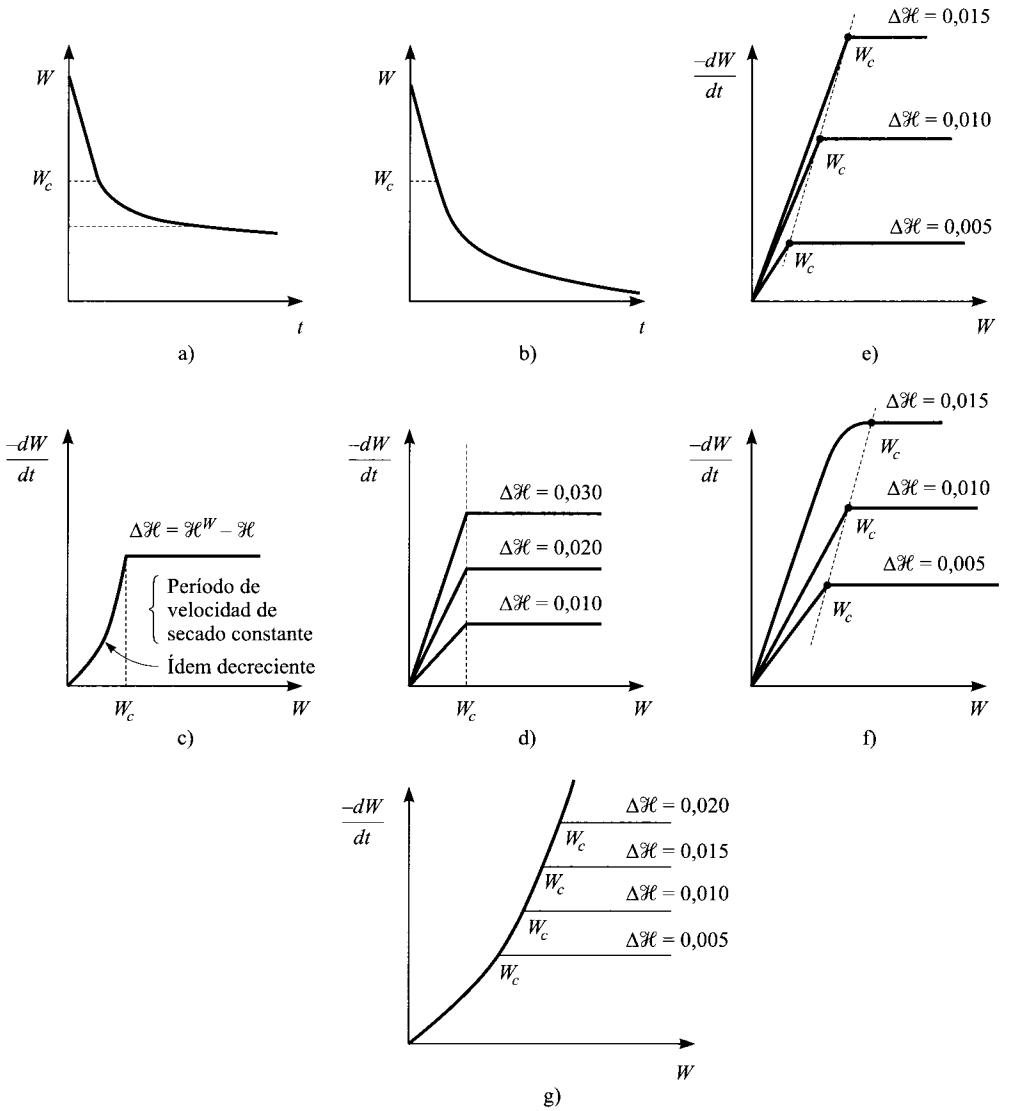


Figura 22.3. Representación gráfica en diagrama W frente a t: a) y b); y $-dW/dt$ frente a W: c), d), e), f) y g); de distintos materiales a secar, para distintos incrementos de humedades $\Delta\mathcal{H}$. La humedad crítica en el sólido es W_c.

Analizando cada una de las representaciones recogidas en la Figura 22.3, tenemos:

En el caso de las Figuras 22.3a) y 22.3b) observamos que en la representación de la variable W, humedad del material sólido frente al tiempo, t, tenemos, a medida que crece el tiempo, un tramo recto seguido de otro curvo, que continuará en otro recto asintótico con los valores de $W = \text{cte}$, y $W = 0$. En el caso a) quedaría una humedad residual y en el caso b) quedaría totalmente seco. Estas dos representaciones no permiten determinar con facilidad el valor de la humedad crítica W_c.

En el caso de la Figura 22.3c) observamos que la representación gráfica de la velocidad de secado $-dW/dt$ frente a la humedad actual del material a secar, para un valor dado de $\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H}^W - \mathcal{H}$, nos muestra dos curvas características que nos indican que en un caso la operación de secado se verifica a velocidad constante, período de velocidad de secado constante, y en el otro con velocidad de secado decreciente, período de velocidad de secado decreciente. La intersección de las dos curvas nos da el valor crítico de la humedad del material a secar W_c, valor que marca el límite entre el período de velocidad de secado constante y el correspondiente de velocidad de secado decreciente.

Vemos pues como el tipo de representación correspondiente al de la Figura 22.3c) es más explicativo que el correspondiente a las Figuras 22.3a) y 22.3b), por lo que no es de extrañar que sea el que normalmente se utilice.

En el caso de la Figura 22.3d) se repite la representación correspondiente a la Figura 22.3c) para distintos valores del parámetro $\Delta\mathcal{H}$. Se puede observar que las líneas correspondientes al período de velocidad de secado son rectas y que el lugar geométrico de los puntos representativos de las humedades críticas es una recta paralela al eje de las velocidades de secado $-dW/dt$.

En el caso de la Figura 22.3e) se repite en parte la representación de la Figura 22.3d) variando simplemente la posición de la línea recta representativa del lugar geométrico de las condiciones críticas de secado que ya no es paralela al eje de las velocidades de secado sino oblicua, con pendiente positiva.

En el caso de la Figura 22.3f) se repite en parte la representación de la Figura 22.3d) variando simplemente en que existe una sola curva para el período de velocidad de secado decreciente, curva coincidente con el lugar geométrico de las humedades críticas.

Podemos decir que las representaciones gráficas correspondientes a las Figuras 22.3d), 22.3e), 22.3f) y 22.3g) pueden considerarse como modelos que ajustan el comportamiento de la mayoría de los materiales a secar y en ellos nos basaremos para el diseño de los correspondientes aparatos e instalaciones donde llevar a cabo la operación de secado de un material humedecido.

Como conclusión tenemos que:

— *Durante el período de velocidad de secado constante* la velocidad de secado es independiente de W.

— *Durante el período de velocidad de secado decreciente* la velocidad de secado disminuye con W.

Durante el período de velocidad de secado constante es decir para humedades del material a secar, W, superiores a la humedad crítica, la velocidad de transporte de materia a través del sólido es grande, no controlando el proceso de transporte, de forma que todo el líquido que se evapora es inmediatamente suministrado por el sólido humedecido, pudiendo decirse también que la temperatura de la superficie del sólido se corresponderá con la temperatura de bulbo húmedo o temperatura húmeda T^W, pudiéndose escribir:

Para $W > W_c$:

$$-\frac{dW}{dt} = k'_G A(\mathcal{H}^W - \mathcal{H}) = k'_G A \Delta\mathcal{H} \qquad \mathcal{H}[22.5]$$

donde:

k'_G = Es el coeficiente individual para la transferencia de materia en la fase gaseosa expresado con fuerza impulsora y diferencia de humedades.

A = El área de transferencia por unidad de masa de material seco.

Por otra parte, para el período de velocidad de secado decreciente, es decir, para humedades inferiores a la crítica, la velocidad de secado será una función más o menos compleja de la humedad actual del material a secar W, de la humedad de bulbo húmedo $\mathcal{H}^W$, y de la humedad de la fase gaseosa $\mathcal{H}$, no obstante, en forma más simplificada podremos escribir:

Para $W < W_c$:

$$-\frac{dW}{dt} = \text{Función } (W, \Delta\mathcal{H}) \qquad [22.6]$$

La Ecuación [22.6], representa aproximadamente el comportamiento de una ingente cantidad de materiales a secar.

Para algunos materiales se han obtenido las siguientes ecuaciones, representativas del período de velocidad de secado decreciente:

$$-\frac{dW}{dt} = \alpha W \qquad [22.7a]$$

$$-\frac{dW}{dt} = \alpha W^2 \qquad [22.7b]$$

$$-\frac{dW}{dt} = \alpha W \Delta\mathcal{H} \qquad [22.7c]$$

En estos casos se puede encontrar W_c por intersección de los dos tramos, de secado constante y decreciente, es decir:

$$-\frac{dW}{dt} = k'_G A(\mathcal{H}^W - \mathcal{H}) = k'_G A \Delta\mathcal{H} = \alpha W_c \qquad [22.8a]$$

$$-\frac{dW}{dt} = k'_G A(\mathcal{H}^W - \mathcal{H}) = k'_G A \Delta\mathcal{H} = \alpha W_c^2 \qquad [22.8b]$$

$$-\frac{dW}{dt} = k'_G A(\mathcal{H}^W - \mathcal{H}) = k'_G A \Delta\mathcal{H} = \alpha W_c \Delta\mathcal{H} \qquad [22.8c]$$

En el tercer caso W_c no es función de $\Delta\mathcal{H}$.

En la mayoría de los casos no es posible el ajuste de la velocidad de secado a expresiones algebraicas y deben representarse los datos de velocidad de secado gráficamente.

22.7. Cálculo del tiempo de secado en condiciones de secado constante

Operando en condiciones de secado constantes puede calcularse el tiempo de secado por integración:

$$t = \int_0^t dt = \int_{W_2}^{W_1} \frac{dW}{\left(-\frac{dW}{dt}\right)} = \int_{W_1}^{W_2} \left(\frac{dt}{dW}\right) dW \qquad [22.9]$$

donde:

W_1 = Humedad del material en condiciones de $t = 0$.
W_2 = Ídem en condiciones de $t = t$.

Siendo necesario conocer $-dW/dt$ en función de W.
Hay que distinguir dos períodos:

— De velocidad de secado constante.

$$t_I = \int_{W_0}^{W_c} \left(\frac{dt}{dW}\right) dW = \left(\frac{dt}{dW}\right)_c (W_c - W_0) \quad \therefore \quad t_I = \frac{W_0 - W_c}{\left(-\frac{dW}{dt}\right)_c} \qquad [22.10]$$

— De velocidad de secado decreciente.

$$W_0 = W_1 < W_c \qquad t_{II} = \int_{W_c}^{W_1} \frac{dW}{\left(-\frac{dW}{dt}\right)} \qquad [22.9]$$

a) Caso general.

Si no se conoce $\left(-\frac{dW}{dt}\right) = f(W)$, la integración de [22.9] debe hacerse gráficamente.

Se representa $1\Big/\left(-\frac{dt}{dW}\right)$ frente a W y se encuentra el área bajo la curva entre W_1 y W_c, como se muestra en la Figura 22.4.

También podría hacerse mediante integración numérica.

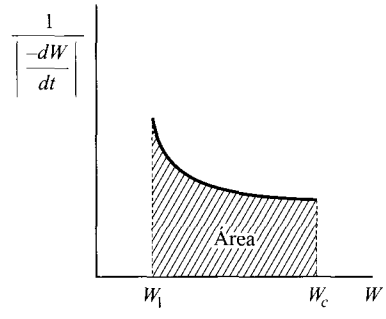


Figura 22.4. Representación gráfica $1\Big/\left(-\frac{dt}{dW}\right)$ frente a W. El área bajo la curva entre W_1 y W_c nos da el valor de la integral.

b) Caso particular.

Supongamos que disponemos de una ecuación de velocidad que puede expresarse analíticamente en la forma siguiente:

$$-\frac{dW}{dt} = aW + b \qquad [22.11]$$

La integración puede hacerse entonces en forma analítica. Así quedaría:

$$[22.9] \rightarrow \qquad t_{II} = \int_{W_2}^{W_1} \frac{dW}{aW + b} = \frac{1}{a} \ln \frac{aW_1 + b}{aW_2 + b} \qquad [22.12]$$

Puesto que se verifica:

$$\left.\begin{aligned} \left(-\frac{dW}{dt}\right)_0 &= aW_0 + b \\ \left(-\frac{dW}{dt}\right)_1 &= aW_1 + b \end{aligned}\right\} \quad \therefore \quad a = \frac{\left(-\frac{dW}{dt}\right)_0 - \left(\frac{dW}{dt}\right)_1}{W_0 - W_1} \quad \text{y}$$

$$b = \left(-\frac{dW}{dt}\right)_0 - W_1 \frac{\left(-\frac{dW}{dt}\right)_0 - \left(\frac{dW}{dt}\right)_1}{W_0 - W_1}$$

Sustituyendo en [22.12]:

$$t_{II} = \frac{1}{\left[\frac{\left(-\frac{dW}{dt}\right)_0 - \left(\frac{dW}{dt}\right)_1}{W_0 - W_1}\right]} \ln \left[\frac{\left(-\frac{dW}{dt}\right)_0}{\left(-\frac{dW}{dt}\right)_1}\right] = \frac{W_0 - W_1}{\left(-\frac{dW}{dt}\right)_{ml}} \quad \therefore \quad t_{II} = \frac{W_1 - W_0}{\left(-\frac{dW}{dt}\right)_{ml}} \qquad [22.13]$$

W_2 puede ser igual a W_c.

Si no se conoce la forma en que varía la velocidad de secado en este período se puede obtener una expresión aproximada suponiendo variación lineal desde W_c hasta W^* (de equilibrio). Se llegaría a:

$$t_{II} = \frac{W_c - W^*}{W_c} \ln \frac{W_c - W^*}{W_1 - W^*} \qquad [22.14]$$

22.8. Cálculo del tiempo de secado en condiciones de secado variables

En las Figuras 22.3d), 22.3e), 22.3f) y 22.3g) se mostraron algunas curvas representativas de las que suelen obtenerse en este género de experimentos en desecación previos, en condiciones de secado constantes y que han de utilizarse en el diseño de este tipo de desecadores.

22.8.1. Secadores adiabáticos para sistemas aire-agua

Se caracterizan estos tipos de secadores porque la humedad $\mathcal{H}$ y la temperatura T del gas varían cuando pasan a través del secadero. El lugar geométrico de los sucesivos estados del gas, en este caso particular, será la línea de saturación adiabática que pasa por el punto que representa el estado del gas a la entrada. También para este caso la temperatura de bulbo húmedo coincide con la correspondiente de saturación adiabática, es decir se cumple $T^W = T^S$.

22.8.1.1. Velocidad de secado dada en forma analítica (secadores en contracorriente o en paralelo)

Balance de materia:

$$W_0 G^M + \mathcal{H}_0 G = W_1 G^M + \mathcal{H}_1 G \quad \therefore \quad W_0 - W_1 = \frac{G}{G^M}(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0) = m(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0)$$

$$\therefore \quad \frac{W - W_1}{m} = (\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0) = [(\mathcal{H}^W - \mathcal{H}_0) - (\mathcal{H}^W - \mathcal{H})] = \Delta\mathcal{H}_0 - \Delta\mathcal{H}$$

$$\therefore \quad \Delta\mathcal{H} = \Delta\mathcal{H}_0 + \frac{W_1}{m} - \frac{W}{m} \qquad [22.15]$$

Expresión que nos da $\Delta\mathcal{H}$ en función de la humedad actual del material a secar.

El incremento de humedad se puede eliminar luego de la expresión de velocidad encontrándose el tiempo de secado por integración.

En el período de velocidad de secado constante:

$$-\frac{dW}{dt} = k'_G A \Delta\mathcal{H} = k'_G A\left[\Delta\mathcal{H}_0 + \frac{W_1}{m} - \frac{W}{m}\right]$$

$$t_I = \int_{W_c}^{W_0} \frac{dW}{k'_G A\left[\left(\Delta\mathcal{H}_0 + \frac{W_1}{m}\right) - \frac{W}{m}\right]} = -\frac{m}{k'_G A} \ln\left[(m\Delta\mathcal{H}_0 + W_1) - W\right]_{W_c}^{W_0} \quad \therefore$$

$$t_I = \frac{m}{k'_G A} \ln \frac{m\Delta\mathcal{H}_0 + W_1 - W_c}{m\Delta\mathcal{H}_0 + W_1 - W_0} \qquad [22.16]$$

W_c se determina resolviendo el sistema de ecuaciones siguiente:

— *Período de velocidad de secado constante:*

$$-\frac{dW}{dt} = k'_G A\left[\Delta\mathcal{H}_0 + \frac{W_1}{m} - \frac{W}{m}\right]; \quad \text{Para } W = W_c \quad \text{y} \quad \left(-\frac{dW}{dt}\right)_c$$

— *Período de velocidad de secado decreciente:*

$$-\frac{dW}{dt} = f(W); \quad \text{Para } W = W_c \quad \text{y} \quad \left(-\frac{dW}{dt}\right)_c$$

$$\therefore \quad k'_G A\left[\Delta\mathcal{H}_0 + \frac{W_1}{m} - \frac{W_c}{m}\right] = f(W_c) \quad \Rightarrow \quad W_c$$

En el período de velocidad de secado decreciente:

$$t_{II} = \int_{W_1}^{W_c} \frac{dW}{f(W)}; \quad \text{si } f(W) = \alpha W \quad \Rightarrow \quad t_{II} = \frac{1}{\alpha} \ln W \Big|_{W_1}^{W_c} = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{W_c}{W_1} \qquad [22.17]$$

El tiempo de secado será $t = t_I + t_{II}$.

22.8.1.2. Velocidad de secado dada en forma gráfica (secadores en contracorriente o en paralelo)

En la Figura 22.5, se representan los datos de velocidad de secado, así como las líneas de balance de materia para un secadero en paralelo a), y un secadero en contracorriente b).

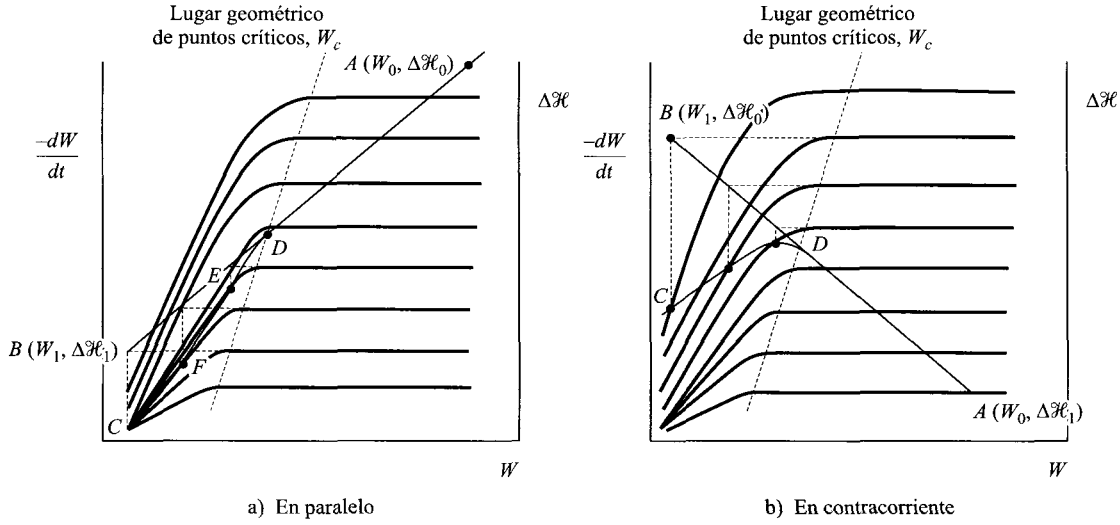


Figura 22.5. Representación gráfica de los datos de velocidad de secado así como las líneas de balance de materia en a) Secador en paralelo; b) Secador en contracorriente.

En estos casos deben introducirse los métodos numéricos o gráficos.
En el período de velocidad constante:

$$-\frac{dW}{dt} = k'_G A \Delta\mathcal{H} \qquad [22.5]$$

En este período el eje de coordenadas $(-dW/dt)$ es equivalente a un eje de $\Delta\mathcal{H}$ (supuesta una escala sobre el eje de $\Delta\mathcal{H}$, $k'_G A$ veces mayor que sobre el eje de coordenadas $(-dW/dt)$.
La línea de balance de materia se representa sobre el sistema $\Delta\mathcal{H} - W$:

— Si en contracorriente: Recta $[(W_0, \Delta\mathcal{H}_1), (W_1, \Delta\mathcal{H}_0)]$

— Si en paralelo: Recta $[W_0, \Delta\mathcal{H}_0), (W_1, \Delta\mathcal{H}_1)]$

Pendiente de la recta: $-1/m$.

Durante el período de velocidad constante la línea de operación se corresponde con el tramo:

$A(W_0\Delta\mathcal{H}_0)D$ Si el secadero es en paralelo.

$DC(W_0\Delta\mathcal{H}_1)$ Si el secadero es en contracorriente.

En el período de velocidad de secado decreciente la línea de operación se corresponde con el tramo:

$DB(W_0\Delta\mathcal{H}_0)$ Si el secadero es en paralelo.

$DC(W_0\Delta\mathcal{H}_1)$ Si el secadero es en contracorriente.

Y puede determinarse como queda expresado en la Figura 22.5a) y 22.5b) respectivamente.

22.8.1.3. Efecto del cambio de la razón de caudales de flujo, *m*, en secaderos en contracorriente

Fijados: W_0, W_1 y $\Delta\mathcal{H}_1$.

El efecto de la variación de la variación de m puede obtenerse directamente de la Figura 22.5. La línea de balance de materia pasa por el punto fijo $B(W_1, \Delta\mathcal{H}_0)$ y tiene una pendiente: $-1/m$.

Si $m \uparrow \rightarrow 1/m\downarrow$ haciendo la línea menos empinada, y conduciendo a un valor incrementado de $(-dW/dt)$ y por consiguiente a un tiempo de secado más corto.

Si $m\downarrow \rightarrow$ se incrementará el tiempo de secado que se hará infinito cuando la línea de balance de materia pase por el punto $(W_0, 0)$. Así la pendiente de la línea que une: $(W_1, \Delta\mathcal{H}_0)$ y $(W_0, 0)$ dará la razón mínima de caudales de flujo.

22.8.1.4. Secaderos en paralelo

En la Figura 22.6, se representa, de forma esquematizada, un secadero con flujo de corrientes en paralelo:

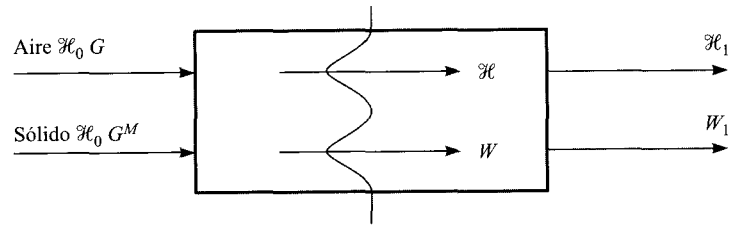


Figura 22.6. Representación esquematizada de un secadero en paralelo.

Balance de materia:

$$G^M W_0 + G\mathcal{H}_0 = G^M W_1 + G\mathcal{H}_1 \quad \therefore \quad W_0 - W_1 = \frac{G}{G^M}(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0) = m(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad m = \frac{W_0 - W_1}{\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0} \qquad [22.18]$$

$$m_{\text{mín}} = \frac{W_0 - W_1}{\mathcal{H}^W - \mathcal{H}_0} \qquad [22.19]$$

$m \rightarrow m_{mín}$ cuando $(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0)$ sea máximo, es decir, cuando $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}^W$.

$$W_0 - W_1 = m[(\mathcal{H}^W - \mathcal{H}_0) - (\mathcal{H}^W - \mathcal{H}_1)] = m\Delta\mathcal{H}_0 - m\Delta\mathcal{H}_1 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad W_0 - W_1 = m\Delta\mathcal{H}_0 - m\Delta\mathcal{H}_1 \quad \therefore \quad \Delta\mathcal{H}_1 = \Delta\mathcal{H}_0 + \frac{W_0 - W_1}{m} \qquad [22.20]$$

Así que la línea de balance de materia tiene una pendiente $1/m$ y pasa por los puntos $(W_0, \Delta\mathcal{H}_0)$ y $(W_1, \Delta\mathcal{H}_1)$.

El procedimiento para calcular el tiempo de secado en un secadero en paralelo, es el mismo que para el correspondiente en contracorriente.

Resumiendo todo lo anteriormente dicho, se tiene:

En el diseño de secaderos adiabáticos para sistemas aire-agua se operará de la forma siguiente:

— Se traza la línea de balance de materia (línea de operación) que pasará por los puntos:

$$[(W_0, \Delta\mathcal{H}_1) \text{ y } (W_1\Delta\mathcal{H}_0)] \quad \text{si el flujo es contracorriente}$$

$$\text{y por } [(W_0, \Delta\mathcal{H}_0) \text{ y } (W_1\Delta\mathcal{H}_1)] \quad \text{si el flujo es en paralelo}$$

— Se determina el lugar geométrico de los puntos de condiciones de humedad crítica, W_c.

— Se construye la tabla:

$$W \quad ; \quad (-dW/dt) \quad ; \quad (-dt/dW)$$

— Se representa $(-dt/dW)$ frente a W, y se integra gráficamente:

$$t = t_I + t_{II}$$

22.9. Secaderos de flujo dividido

En la Figura 22.7 se representa, de forma esquematizada, a) Un secadero de flujo dividido con circulación primero en contracorriente con el gas y después en paralelo con el mismo; b) En diagrama $-dW/dt$ frente a W y $\Delta\mathcal{H}$ frente a W, las líneas de operación para los tramos en con-

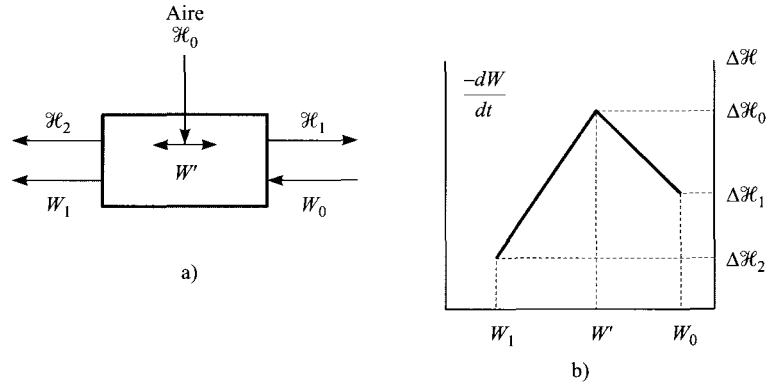


Figura 22.7. Representación esquematizada: a) De un secadero con flujo dividido, primero en contracorriente con el gas y despúes en paralelo con el mismo; b) En diagrama $-dW/dt$ frente a W y $\Delta\mathcal{H}$ frente a W, las líneas de operación para los tramos en contracorriente y en paralelo.

tracorriente y en paralelo. Por W' se representa la humedad actual de material de tránsito de un tipo de flujo a otro.

El tiempo de secado puede encontrarse por el procedimiento usual, considerando el primer tramo como un secadero en contracorriente y el segundo como un secadero con flujo en paralelo.

22.10. Secadores adiabáticos para sistemas distintos del aire-agua

Al no cumplirse que $T^W = T^S$, la solución al problema de diseño tiene más en común con el correspondiente al de los secadores no adiabáticos para sistemas aire-agua que con los adiabáticos.

22.11. Secadores no adiabáticos para sistemas aire-agua

22.11.1. Secadores con calentamiento del gas

Se incrementa la velocidad de secado por calentamiento o bien del gas o del material sólido.

Aquí se considera el primer caso.

El secador en que el gas se calienta puede ser isotérmico si opera de forma tal que la temperatura del gas no varía. Podemos considerar los siguientes casos.

22.11.1.1. Velocidad de secado dada en forma analítica

Se operaría como sigue, utilizando el diagrama de humedades, tal y como queda esquematizado en la Figura 22.8:

— Se toma una serie de valores de $\mathcal{H}$ (o W, de forma equivalente).

— Por cada punto, genericamente definido por su humedad absoluta $\mathcal{H}$, y su temperatura T, se hace pasar la correspondiente línea recta de condiciones de bulbo húmedo, encontrándose en su intersección con la curva de saturación, la humedad de saturación que se

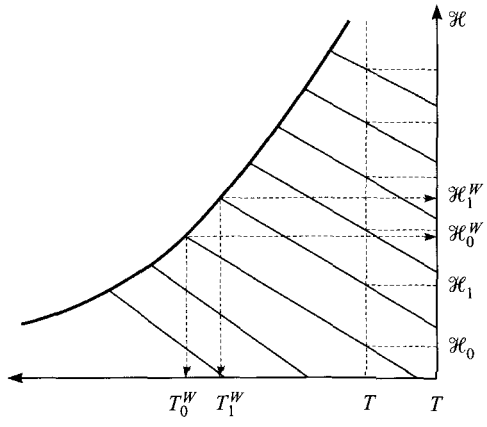


Figura 22.8. Representación esquemática que indica el procedimiento seguido.

corresponderá con la de bulbo húmedo $\mathcal{H}^W$ y la correspondiente temperatura T^W, así tendríamos , al operar isotérmicamente, los siguientes puntos:

$$(\mathcal{H}_0, T) \rightarrow (\mathcal{H}_0^W, T_0^W)$$
$$(\mathcal{H}_1, T) \rightarrow (\mathcal{H}_1^W, T_1^W)$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

— $\Delta\mathcal{H}$ se calcula a partir de la expresión:

$$\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H}^W - \mathcal{H}$$

— W se calcula de la ecuación de balance de materia:

$$W = W_0 - m\,(\mathcal{H} - H_0)$$

— $-dt/dW$ se calcula de la ecuación de velocidad de secado constante y para la correspondiente de secado decreciente.

— Se representa $-dt/dW$ frente a W y por integración gráfica se obtiene: $t = t_I + t_{II}$.

22.11.1.2. Velocidad de secado dada en forma gráfica

Se resuelve como en el caso anterior pero tomando los datos de las líneas de operación que ahora resultan curvas.

22.11.1.3. Velocidad de transmisión de calor a un secador isotermo

Puesto que la velocidad de secado no es constante a lo largo del secador, la velocidad de transporte de calor para mantener una temperatura constante variará con la posición.

22.12. Sistemas distintos del aire-agua con o sin calentamiento del gas

Supuesto que se conoce el lugar geométrico de estado en el diagrama de humedades el problema puede resolverse por el método utilizado en el Apartado 22.7, operando de forma análoga.

22.13. Secadores en que el calor se transmite directamente al material

En estos casos, el calor se puede transmitir bien sea por radiación o por conducción por paso del material sobre una superficie caliente. A modo de ejemplo se recuerda que el tejido y el papel se secan a menudo por paso sobre tambores calentados por vapor.

La principal diferencia en los cálculos de tales secadores, respecto de los considerados anteriormente está en que el material no se encuentra a la temperatura de bulbo húmedo.

La temperatura del material T^M y la humedad de saturación asociada $\mathcal{H}^M$ se encuentra mediante un balance entálpico.

No hay construcción gráfica simple para dar la temperatura del material, T^M, en función de la temperatura del gas, T.

Se hace necesario desarrollar los balances de materia y entálpico en una serie de puntos a lo largo del secador, utilizando los datos de velocidad de secado y operándose de forma análoga a casos anteriores.

22.14. Ejemplos

EJEMPLO 22.1.

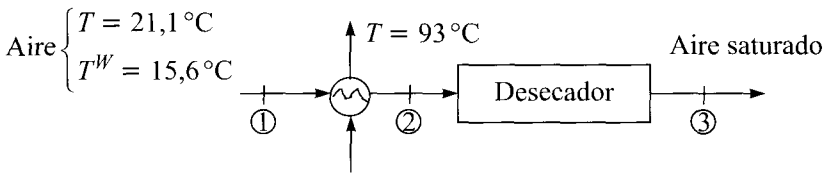
El aire que se suministra a un desecador tiene una temperatura de 21,1 °C y una temperatura húmeda de 15,6 °C. Mediante un cambiador de calor se calienta a 93 °C, introduciéndose a continuación en el desecador. Al atravesar éste, el aire se enfría y se satura de humedad adiabáticamente.

a) ¿Cuál es la temperatura de rocío del aire inicial?
b) ¿Cuál es la humedad?
c) ¿Cuál es su humedad porcentual y su humedad relativa?
d) ¿Qué cantidad de calor se requiere para calentar 3 m^3 de aire (a presión total de 1 atm) hasta 93 °C?
e) ¿Qué cantidad de vapor de agua procedente de la sustancia a desecar arrastraría 3 m^3 de aire?

Datos y notas:

— Utilícense los diagramas de humedad y de Mollier.
— Utilícense las tablas de presiones de vapor.

Solución:



a) Temperatura de rocío:

Se opera mejor utilizando el diagrama psicrométrico.

— Para $T_1^W = 15{,}6\,°C$ se traza la vertical hasta el punto A.
— Se representa (interpolando) la línea de bulbo húmedo.
— Para $T_1 = 21{,}1\,°C$ se traza la vertical que intercepta a la línea de bulbo húmedo en B.
— Por *B*, se traza la horizontal que intercepta a la línea de saturación en *C*.
— Se traza la vertical por *C*, y se lee la abscisa $T_{rocío} = 13{,}2\,°C$. En la Figura 1 se indican los pasos anteriores.

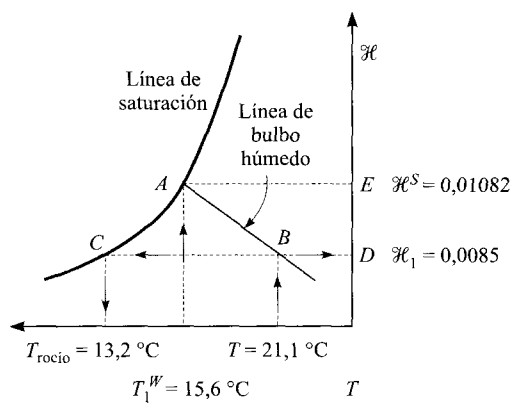


Figura 1. Representación esquemática del procedimiento seguido.

b) Humedad:

La horizontal desde $B(T^W{}_1 = 15{,}6\,^\circ\text{C},\ T_1 = 21{,}1\,^\circ\text{C})$ corta en $\mathcal{H}$ a la altura marcada por el punto D: $\mathcal{H}_1 = 0{,}0085$.

Analíticamente:

Ecuación de la línea de saturación adiabática para (1):

$$\frac{\mathcal{H}_1^S - \mathcal{H}_1}{T_1^S - T_1} = -\frac{s_1}{\lambda^S} \quad (1) \quad \begin{cases} p^S = \text{Presión saturación a } T_1^S = T_1^W = 15{,}6\,^\circ\text{C} \Rightarrow P^S = 13 \text{ mmHg} \\ \lambda^S = \text{Calor latente a } 15{,}6\,^\circ\text{C: } \lambda^S = 589 \text{ Kcal/kg} \end{cases}$$

Ecuación para la humedad:

$$\mathcal{H} = \frac{M^V}{M^G}\,\frac{p^V}{P - p^V} \tag{2}$$

$$\therefore \quad \mathcal{H}^S = 0{,}622\,\frac{p^S}{P - p^S} = 0{,}622\,\frac{(13)}{760 - 13} = 0{,}01082\,\frac{\text{kg}}{\text{kg aire seco}}$$

Sustituyendo en (1):

$$\frac{0{,}01082 - \mathcal{H}_1}{15{,}6 - 21{,}1} = -\frac{s_1}{589} \tag{3}$$

Ecuación para el calor húmedo:

$$s = c^G + c^V\mathcal{H} \quad \therefore \quad s_1 = c^G + c^V\mathcal{H}_1 = 0{,}24 + 0{,}46\mathcal{H}_1 \tag{4}$$

Sustituyendo en (3):

$$\frac{0{,}01082 - \mathcal{H}_1}{15{,}6 - 21{,}1} = -\frac{0{,}24 + 0{,}46\mathcal{H}_1}{589} \quad \therefore \quad \mathcal{H}_1 = 0{,}0085\,\frac{\text{kg}}{\text{kg aire seco}}$$

c) Humedad porcentual y humedad relativa:

$$\mathcal{H}^P = \frac{\mathcal{H}}{\mathcal{H}^S}\,100 \tag{5}$$

por tanto:

p^S = Presión de saturación a 21,1 °C = 187 mmHg.

$$\mathcal{H}^S_{21{,}1\,^\circ\text{C}} = 0{,}622\,\frac{p^S}{P - p^S} = 0{,}622\,\frac{18{,}7}{760 - 18{,}7} = 0{,}0156\,\frac{\text{kg}}{\text{kg aire seco}}$$

Sustituyendo en (5):

$$\mathcal{H}_1^P = \frac{\mathcal{H}_1}{\mathcal{H}_1^S}\cdot 100 = \frac{0{,}0085}{0{,}0156}\,100 = 54\%$$

$$\mathcal{H}^R = \frac{p^V}{p^S} \tag{6}$$

p^V = Presión de vapor a la humedad: $\mathcal{H}_1 = 0{,}0085$.

$$\mathcal{H} = 0{,}622\,\frac{p^V}{760 - p^V} \quad \therefore \quad 0{,}0085 = 0{,}622\,\frac{p^V}{760 - p^V} \quad \therefore \quad p^V = 10{,}22$$

Sustituyendo en (6):

$$\mathcal{H}^R = \frac{10{,}22}{18{,}7} = 0{,}546 \quad \therefore \quad 54{,}6\%$$

d) Calor necesario para calentar 3 m^3 de aire (P = 1 atm) hasta 93 °C desde 21,1 °C:

Ecuación de volumen húmedo:

$$v = \left(\frac{\mathcal{H}}{M^V} + \frac{1}{M^G}\right)\frac{RT}{P} \tag{7}$$

Sustituyendo:

$$v = \left(\frac{0{,}0085}{18} + \frac{1}{29}\right)\frac{(0{,}082)(273 + 21{,}1)}{(1)} = 0{,}843 \text{ m}^3\text{/kg aire seco}$$

Masa de aire seco a calentar:

$$(3 \text{ m}^3 \text{ aire})\frac{(1 \text{ kg aire seco})}{(0{,}843 \text{ m}^3 \text{ aire})} = 3{,}55 \text{ kg aire seco}$$

Calor húmedo:

$$s = c^G + c^V\mathcal{H} = (0{,}24) + (0{,}46)(0{,}0085) = 0{,}244 \text{ Kcal/(kg aire seco °C)}$$

Cantidad de calor:

$$Q = ms(T_2 - T_1) = (3{,}55)(0{,}244)(93 - 21{,}1) = 62{,}3 \text{ Kcal}$$

e) Cantidad de H_2O (v) procedente de la sustancia a desecar que arrastrarían 3 m^3 de aire:

En la Figura 2 se representa a) El diagrama de Mollier: sT frente a $\mathcal{H}$; y b) El diagrama psicrométrico $\mathcal{H}$ frente a T, esquematizando para el caso particular que se considera.

$$\mathcal{H}_1 = 0{,}0085 \;;\; T_2 = 93\,°\text{C} \xrightarrow{\text{Línea de temperatura de bulbo húmedo}} T_2^S = 36\,°\text{C} \rightarrow \mathcal{H}_2^S = 0{,}035$$

Agua evaporada

$$M(\mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1) = (3{,}55)(0{,}035 - 0{,}0085) = 0{,}094 \text{ kg}$$

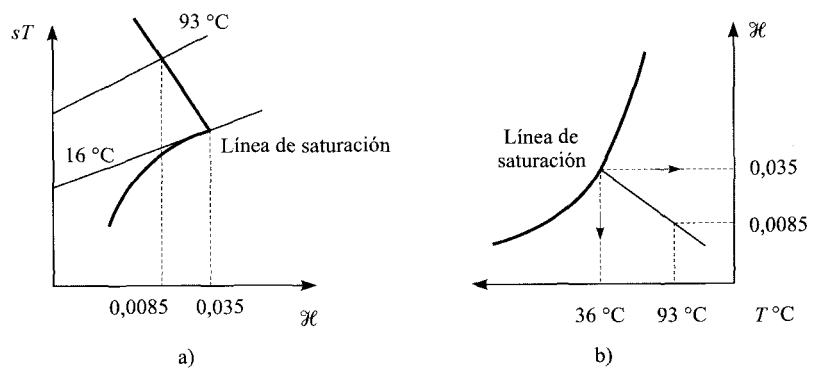


Figura 2. Representación esquematizada en a) diagrama de Mollier; y b) diagrama psicrométrico, del caso particular que nos ocupa.

EJEMPLO 22.2.

Se han de secar astillas de madera en un secadero rotatorio continuo con flujo en contracorriente.

Las astillas que entran al secadero contienen 40% de humedad y las que salen 15% de humedad.

El secadero ha de producir 908 kg de producto (15% de humedad por hora).

El aire entra a 110°C con una humedad de 0,010 kg/kg y sale a 49 °C.

Las astillas permanecerán 2 horas en el interior del secadero. Se ha encontrado, mediante experimentos a pequeña escala, que la velocidad del aire no debe ser superior a 2.44 m/s, para que no arrastre las astillas.

El tamaño medio de las astillas es de 3 cm × 5 cm × 0,6 cm. La relación longitud a diámetro del secadero ha de ser 5:1. Las astillas ocupan 10,6 cm^3 por gramo de astillas secas. La presión media dentro del secadero es de 1 atm.

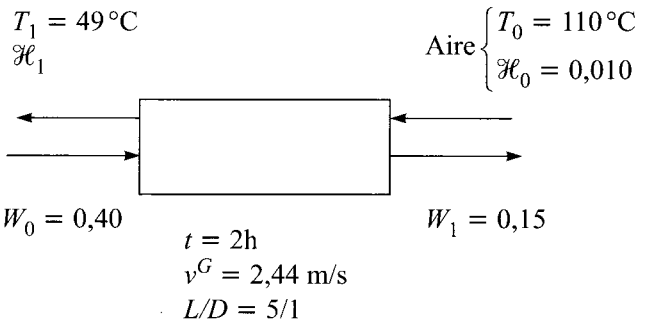
Calcular:

a) La longitud.
b) El diámetro del secadero.

Datos y notas:

— Utilícese el diagrama de humedad.

Solución:



Base de cálculo: 1 h

Masa de astillas secas: (1 − 0,15)(908) = 771,8 kg

Agua con astillas entrantes:

(771,8 kg astillas secas)(40 kg agua)/(60 kg astillas secas) = 514,5 kg

Agua con astillas salientes: 908 − 771,8 = 136,2 kg

Agua evaporada: 514,5 − 136,2 = 378,3 kg

Se supone que la temperatura del agua no varía y que el aire se enfría adiabáticamente:

— Aire entrante: ($T_0 = 110\,°C$, $\mathcal{H}_0 = 0{,}01$)

— Volumen específico húmedo: $v = \left(\frac{\mathcal{H}}{M^V} + \frac{1}{M^G}\right)\frac{22{,}4T}{273}$ $\therefore$

$$\therefore \quad v_0 = \frac{(22{,}4)(273 + 110)}{(273)}\left(\frac{0{,}01}{18} + \frac{1}{29}\right) = 1{,}10 \text{ m}^3/\text{kg aire seco}$$

— Aire saliente: ($T_1 = 49\,^\circ\text{C}$, $\mathcal{H}_1$)

En la Figura 1 se representa esquemáticamente el procedimiento seguido para la determinación de la humedad que resulta ser:

$$\mathcal{H}_1 = 0{,}0355$$

$$\therefore \quad v_1 = \frac{(22{,}4)(273 + 49)}{(273)}\left(\frac{0{,}0355}{18} + \frac{1}{29}\right) = 0{,}963 \text{ m}^3/\text{kg aire seco}$$

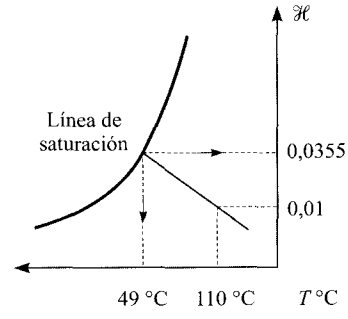


Figura 1. Representación esquemática en diagrama psicrométrico conducente a la determinación gráfica de la humedad.

— Aire requerido:

$$m(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0) = \text{Agua evaporada} = W_0 - W_1 = 378{,}3 \text{ kg}$$

$$\therefore \quad m(0{,}0355 - 0{,}01) = 378{,}3 \quad \therefore \quad m = 14\,835{,}3 \text{ kg/kg sólido seco}$$

— Volumen de aire entrante:

$$\left(14\,835{,}3 \frac{\text{kg}}{\text{kg sólido seco}}\right)\left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}}\right)\left(\frac{1{,}10 \text{ m}^3}{\text{kg aire seco}}\right) = 4{,}533 \text{ m}^3/\text{s}$$

— Volumen del secadero:

$$\frac{\pi D^2}{4} L = \frac{\pi D^2}{4}(5D) = 3{,}927D^3$$

— Volumen de astillas:

$$10{,}6 \text{ cm}^3/\text{g} \quad \therefore \quad 10{,}6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$(10{,}6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg})(771{,}8 \text{ kg/h})(2 \text{ h}) = 16{,}4 \text{ m}^3$$

— Volumen libre:

$$(3{,}927D^3 - 16{,}4)\ \text{m}^3 = SL = S(5D) \quad \therefore \quad S = 0{,}785D^2 - \frac{3{,}28}{D}\ \text{m}^2$$

$$v^G S = (2{,}44\ m/s)\left(0{,}0785D^2 - \frac{3{,}28}{D}\right)(\text{m}^2) = 4{,}533\ \text{m}^3/\text{s} \quad \therefore \quad D = 2{,}085\ \text{m}$$

$$L = 5D = (5)(2{,}085\ \text{m}) = 10{,}43\ \text{m}$$

EJEMPLO 22.3.

Se seca un sólido poroso en un secadero discontinuo en condiciones de secado constante.

Se precisan 6 h para reducir la humedad desde el 30% al 10%.

Se encontró que la humedad crítica era del 16% y la de equilibrio del 2%.

Todos los valores de la humedad se dan sobre base seca.

Suponiendo que la velocidad de secado durante el período de velocidad decreciente sea proporcional a la humedad libre, calcúlese el tiempo de secado para este sólido, desde el 35% hasta el 6% de humedad, en las mismas condiciones.

Solución:

$$\text{6 h:} \quad \begin{cases} W_0 = 0{,}30 - 0{,}02 = 0{,}28 & \text{kg/kg} \\ W_1 = 0{,}10 - 0{,}02 = 0{,}08 & \text{kg/kg} \end{cases}$$

$$W_c = 0{,}16 - 0{,}02 = 0{,}14 \quad \text{kg/kg}$$

$$t\ ?: \quad \begin{cases} W'_0 = 0{,}35 - 0{,}02 = 0{,}33 & \text{kg/kg} \\ W'_1 = 0{,}06 - 0{,}02 = 0{,}04 & \text{kg/kg} \end{cases}$$

Período de velocidad constante:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{dW}{dt} &= k'_G A \Delta\mathcal{H} \\ -\left.\frac{dW}{dt}\right|_c &= k'_G A (\Delta\mathcal{H})_c \end{aligned}\right\} -\frac{dW}{dt} = -\left.\frac{dW}{dt}\right|_c$$

Período de velocidad decreciente:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{dW}{dt} &= kW \\ -\left.\frac{dW}{dt}\right|_c &= kW_c \end{aligned}\right\} k = \frac{-\left(\frac{dW}{dt}\right)_c}{W_c} \quad \therefore \quad -\frac{dW}{dt} = \frac{-\left(\frac{dW}{dt}\right)_c}{W_c} W$$

$$t_I = \int_{W_0}^{W_c} \frac{dW}{\left(-\frac{dW}{dt}\right)} = \int_{W_0}^{W_c} \frac{dW}{\left(-\frac{dW}{dt}\right)_c} = \frac{W_0 - W_c}{\left(-\frac{dW}{dt}\right)_c}$$

$$t_{II} = \int \frac{dW}{\left[\frac{(-dW/dt)_c}{W_c} W\right]} = \frac{W_c}{\left(-\frac{dW}{dt}\right)_c} \ln \frac{W_c}{W_1}$$

$$t = t_I + t_{II} = \frac{1}{\left(-\frac{dW}{dt}\right)_c} \left[(W_0 - W_c) + W_c \ln \frac{W_c}{W_1}\right]$$

Para: $W_0 = 0{,}28$; $W_c = 0{,}14$ y $W_1 = 0{,}08$:

$$6 = \frac{1}{\left(-\frac{dW}{dt}\right)_c} \left[(0{,}28 - 0{,}14) + (0{,}14) \ln \frac{0{,}14}{0{,}08}\right] \quad \therefore \quad -\left.\frac{dW}{dt}\right|_c = 0{,}0364$$

Para: $W_0 = 0{,}28$; $W_c = 0{,}14$ y $W_1 = 0{,}08$:

$$t = \frac{1}{0{,}0364} \left[(0{,}03 - 0{,}14) + (0{,}14) \ln \frac{0{,}14}{0{,}04}\right] = 10{,}04 \text{ h}$$

EJEMPLO 22.4.

En un secador adiabático en contracorriente se seca un tejido desde un contenido en agua de 0,9 kg de agua/kg de tejido seco hasta 0,05 kg/kg. Se utiliza aire de 88 °C de temperatura y 0,002 kg/kg de humedad, con una razón de 50 kg de aire seco por kg de tejido seco. Los datos de secado para el tejido se dan a continuación:

Para $\Delta\mathcal{H} = 0{,}026$:

W	... 0,09 ... 0,2 ... 0,333 ... 0,49 ... 0,7 ... 0,8
$-\frac{dW}{dt}$	... 0,05 ... 0,10 ... 0,15 ... 0,20 ... 0,25 ... 0,26

Para $\Delta\mathcal{H} = 0{,}022$:

W	... 0,108 ... 0,246 ... 0,392 ... 0,583 ... 0,8
$-\frac{dW}{dt}$	... 0,05 ... 0,10 ... 0,15 ... 0,20 ... 0,22

Para $\Delta\mathcal{H} = 0{,}018$:

W	... 0,13 ... 0,283 ... 0,454 ... 0,8
$-\frac{dW}{dt}$	... 0,05 ... 0,10 ... 0,15 ... 0,18

$$\text{Para } \Delta\mathcal{H} = 0{,}014 \begin{cases} W & \ldots 0{,}158 \ldots 0{,}342 \ldots 0{,}8 \\ -\dfrac{dW}{dt} & \ldots 0{,}05 \ldots 0{,}10 \ldots 0{,}14 \end{cases}$$

$$\text{Para } \Delta\mathcal{H} = 0{,}010 \begin{cases} W & \ldots 0{,}2 \ldots 0{,}8 \\ -\dfrac{dW}{dt} & \ldots 0{,}05 \ldots 0{,}10 \end{cases}$$

$$\text{Para } \Delta\mathcal{H} = 0{,}006 \begin{cases} W & \ldots 0{,}275 \ldots 0{,}8 \\ -\dfrac{dW}{dt} & \ldots 0{,}05 \ldots 0{,}06 \end{cases}$$

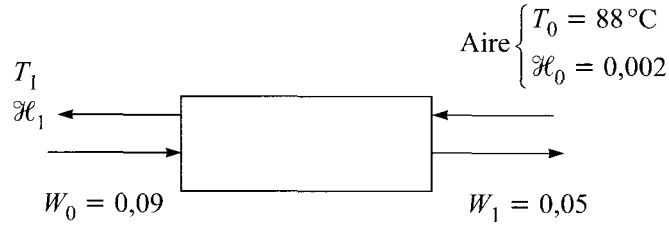
y el lugar geométrico de los puntos críticos, es una línea recta que pasa por los puntos $\left(W = 0{,}2,\ -\dfrac{dW}{dt} = 0\right)$ y $\left(W = 0{,}742,\ -\dfrac{dW}{dt} = 0{,}25\right)$.

Se pide calcular el tiempo total de secado.

Datos y notas.

Utilícese el diagrama de humedad.

Solución:



$m = 50$ kg aire seco/kg tejido seco

Del diagrama de humedad:

En la Figura 1 se representa de forma esquemática el procedimiento seguido para la determinación de la humedad de bulbo húmedo:

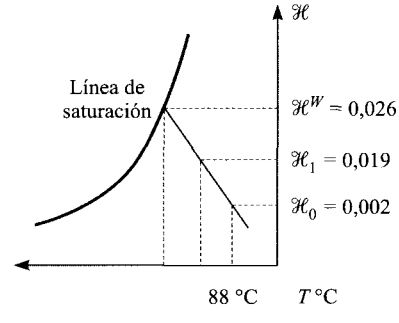


Figura 1. Representación esquemática del procedimiento seguido para la determinación gráfica de la humedad de bulbo húmedo

Por el punto $\{T_0 = 88\,^{\circ}C;\ \mathcal{H}_0 = 0{,}002\}$ se hace pasar una línea de temperatura de bulbo húmedo, que interceptará a la línea de saturación en un punto cuya humedad es $\mathcal{H}^W = 0{,}026$.

$$\begin{cases} T_0 = 88\,^{\circ}C \\ \mathcal{H}_0 = 0{,}002 \end{cases} \xrightarrow{\text{Línea de temperatura de bulbo húmedo}} \mathcal{H}^W = 0{,}026$$

Balance de materia:

$$W_0 - W_1 = m(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0) \quad \therefore \quad 0{,}9 - 0{,}05 = 50(\mathcal{H}_1 - 0{,}002) \quad \therefore \quad \mathcal{H}_1 = 0{,}019$$

$$\Delta\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}^W - \mathcal{H}_1 = 0{,}026 - 0{,}019 = 0{,}007$$

$$\Delta\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}^W - \mathcal{H}_0 = 0{,}026 - 0{,}002 = 0{,}024$$

Recta de balance de materia (o de operación):

$$m(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0) = W - W_1 \quad \therefore \quad m[(\mathcal{H}^W - \mathcal{H}_0) - (\mathcal{H}^W - \mathcal{H})] = W - W_1 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad m(\Delta\mathcal{H}_0 - \Delta\mathcal{H}) = W - W_1$$

Recta que pasa por:

$$A\,(W_0 = 0{,}05,\ \Delta\mathcal{H}_1 = 0{,}007)$$

$$C\,(W_1 = 0{,}09,\ \Delta\mathcal{H}_0 = 0{,}024)$$

Se opera como sigue:
Se representan las líneas siguientes:

— Datos de velocidad de secado frente a W para cada $\Delta\mathcal{H}$.
— Lugar geométrico de los puntos representativos de W_c.
— Recta de balance de materia y línea de operación que se reflejan en la Figura 2.

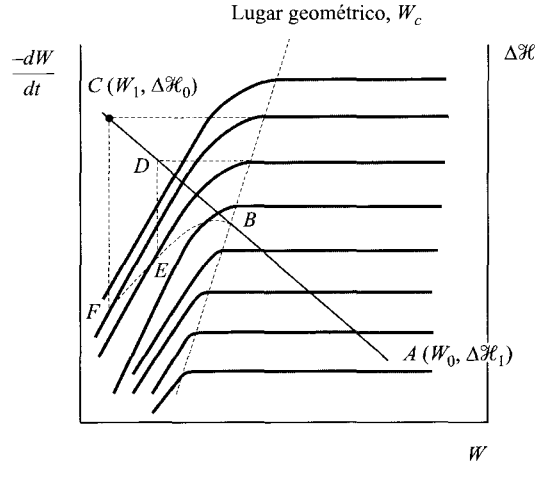


Figura 2. Representación gráfica en diagrama $-dW/dt$ frente a W de las siguientes líneas: a) De velocidad de secado; b) De balance de materia $A(W_0, \Delta\mathcal{H}_1)$, $C(W_0, \Delta\mathcal{H}_1)$; c) De operación: *ABEF*.

La recta de operación corta al lugar geométrico de W_c en B de coordenadas:

$$B\,(W_c = 0{,}51,\ \Delta\mathcal{H}_c = 0{,}015)$$

(La línea de operación coincide con la línea de balance de materia durante el período de velocidad constante y se puede encontrar para el período de velocidad decreciente por la construcción mostrada en la figura.)

Se toman valores de W, leyéndose $-dW/dt$ de la línea de operación y se calcula $-dt/dW$. Los datos se recogen en la tabla:

W	0,9	0,8	0,7	0,6	0,51	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05
$-dW/dt$	0,070	0,090	0,110	0,130	0,150	0,147	0,131	0,111	0,083	0,043	0,023
$-dt/dW$	14,3	11,1	9,10	7,10	6,70	6,80	7,6	9,0	12,1	23,2	43,4

En la Figura 18 se representa $-dt/dW$ frente a W:

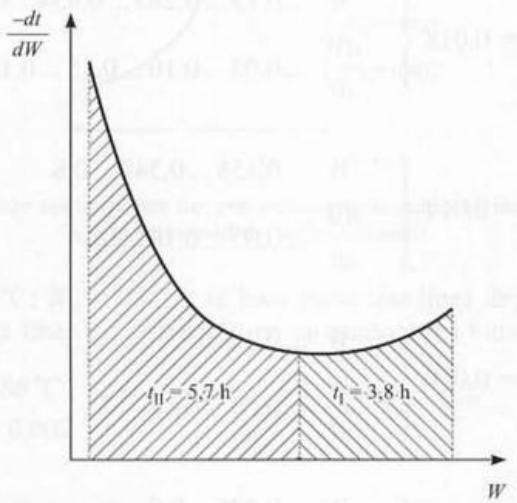


Figura 3. Representación gráfica $-dW/dt$ frente a W, conducente a la determinación de los tiempos t_I y t_{II} de secado para los períodos de velocidad de secado constante y decreciente respectivamente.

$$t_I = \int_{0,5}^{0,9} \left(-\frac{dt}{dW}\right) dW = 3{,}8 \text{ h}$$

$$t_{II} = \int_{0,1}^{0,5} \left(-\frac{dt}{dW}\right) dW = 5{,}7 \text{ h}$$

$$t = t_I + t_{II} = 3{,}8 + 5{,}7 = 9{,}5 \text{ h}$$

La velocidad máxima de secado ($0{,}150\ \text{h}^{-1}$) se da en el contenido crítico de agua $W_c = 0{,}5$.

EJEMPLO 22.5.

En un secadero adiabático con flujo en paralelo se seca un tejido desde un contenido de agua de 0,9 kg de agua/kg de tejido seco hasta 0,05 kg/kg. Se utiliza aire a 88 °C de temperatura y 0,002 kg/kg de humedad, con una razón de 50 kg de aire seco/kg de tejido seco. Los datos de secado se dan a continuación:

$$\text{Para } \Delta\mathcal{H} = 0{,}026 \begin{cases} W & \ldots 0{,}09 \ldots 0{,}2 \ldots 0{,}333 \ldots 0{,}49 \ldots 0{,}7 \ldots 0{,}8 \\ -\dfrac{dW}{dt} & \ldots 0{,}05 \ldots 0{,}10 \ldots 0{,}15 \ldots 0{,}20 \ldots 0{,}25 \ldots 0{,}26 \end{cases}$$

$$\text{Para } \Delta\mathcal{H} = 0{,}022 \begin{cases} W & \ldots 0{,}108 \ldots 0{,}246 \ldots 0{,}392 \ldots 0{,}583 \ldots 0{,}8 \\ -\dfrac{dW}{dt} & \ldots 0{,}05 \ldots 0{,}10 \ldots 0{,}15 \ldots 0{,}20 \ldots 0{,}22 \end{cases}$$

$$\text{Para } \Delta\mathcal{H} = 0{,}018 \begin{cases} W & \ldots 0{,}13 \ldots 0{,}283 \ldots 0{,}454 \ldots 0{,}8 \\ -\dfrac{dW}{dt} & \ldots 0{,}05 \ldots 0{,}10 \ldots 0{,}15 \ldots 0{,}18 \end{cases}$$

$$\text{Para } \Delta\mathcal{H} = 0{,}014 \begin{cases} W & \ldots 0{,}158 \ldots 0{,}342 \ldots 0{,}8 \\ -\dfrac{dW}{dt} & \ldots 0{,}05 \ldots 0{,}10 \ldots 0{,}14 \end{cases}$$

$$\text{Para } \Delta\mathcal{H} = 0{,}010 \begin{cases} W & \ldots 0{,}2 \ldots 0{,}8 \\ -\dfrac{dW}{dt} & \ldots 0{,}05 \ldots 0{,}10 \end{cases}$$

$$\text{Para } \Delta\mathcal{H} = 0{,}006 \begin{cases} W & \ldots 0{,}275 \ldots 0{,}8 \\ -\dfrac{dW}{dt} & \ldots 0{,}05 \ldots 0{,}06 \end{cases}$$

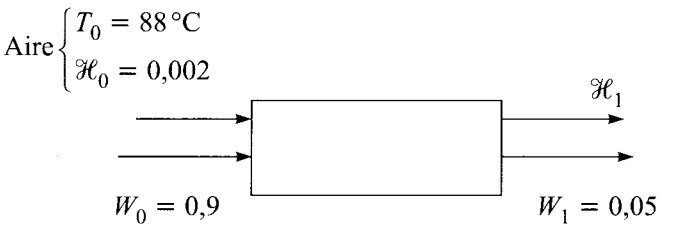
y el lugar geométrico de los puntos críticos, coincide con una línea recta que pasa por los puntos $\left(W = 0{,}2,\ -\dfrac{dW}{dt} = 0\right)$ y $\left(W = 0{,}742,\ -\dfrac{dW}{dt} = 0{,}25\right)$.

Se pide calcular el tiempo total de secado.

Datos y notas.

Utilícese el diagrama de humedad.

Solución:



$m = 50$ kg aire seco/kg tejido seco

Del diagrama de humedad:
En la Figura 1 se representa de forma esquemática el procedimiento seguido para la determinación de la humedad de bulbo húmedo:

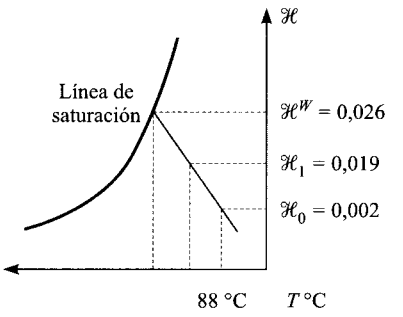


Figura 1. Representación esquemática del procedimiento seguido en la determinación gráfica de la humedad de bulbo húmedo

Por el punto $\{T_0 = 88\,°C;\ \mathcal{H}_0 = 0{,}002\}$ se hace pasar una línea de temperatura de bulbo húmedo, que interceptará a la línea de saturación en un punto cuya humedad es $\mathcal{H}_W = 0{,}026$.

$$\begin{cases} T_0 = 88\,°C \\ \mathcal{H}_0 = 0{,}002 \end{cases} \xrightarrow{\text{Línea de temperatura de bulbo húmedo}} \mathcal{H}^W = 0{,}026$$

Balance de materia:

$$W_0 - W_1 = m(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0) \quad \therefore \quad 0{,}9 - 0{,}05 = (50)(\mathcal{H}_1 - 0{,}002) \quad \therefore \quad \mathcal{H}_1 = 0{,}019$$

$$\Delta\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}^W - \mathcal{H}_0 = 0{,}026 - 0{,}002 = 0{,}024$$
$$\Delta\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}^W - \mathcal{H}_1 = 0{,}026 - 0{,}019 = 0{,}007$$

Recta de balance de materia (o de operación):

$$m(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) = W - W_1 \quad \therefore \quad m[(\mathcal{H}^W - \mathcal{H}_0) - (\mathcal{H}^W - \mathcal{H})] = W - W_1 \quad \therefore$$
$$\therefore \quad m(\Delta\mathcal{H}_0 - \Delta\mathcal{H}) = W - W_1$$

Recta que pasa por:

$$(W_0 = 0{,}9,\ \ \Delta\mathcal{H}_0 = 0{,}024)$$
$$(W_1 = 0{,}05,\ \Delta\mathcal{H}_1 = 0{,}007)$$

Se opera como sigue:
Se representan las líneas siguientes:

— $-dW/dt$ frente a W, para cada $\Delta\mathcal{H}$.
— Lugar geométrico de los puntos representativos de W_c.
— Líneas de balance de materia y de operación, que se reflejan en la Figura 2.

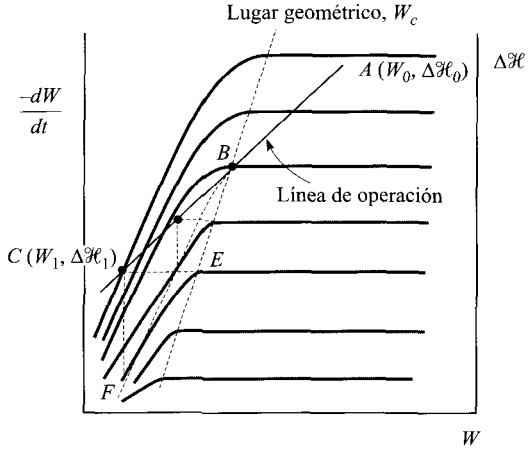


Figura 2. Representación gráfica en diagrama $-dW/dt$ frente a W de las siguientes líneas: a) De velocidad de secado; b) De balance de materia $A(W_0, \Delta\mathcal{H}_0)$, $C(W_1, \Delta\mathcal{H}_1)$; c) De operación: *ABEF*.

La línea de balance de materia corta al lugar geométrico de W_c en el punto B para el cual $W_c = 0{,}56$.

Se toman valores de W, leyéndose $-dW/dt$ de la línea de operación y se calcula $-dt/dW$.

Se construye la tabla:

$$W \quad ; \quad -dW/dt \quad ; \quad -dt/dW$$

Y se representa $-dt/dW$ frente a W.

Resultando:

$$t_I = \int_{0,5}^{0,9} \left(-\frac{dt}{dW}\right) dW = 1{,}6 \text{ h}$$

$$t_{II} = \int_{0,1}^{0,5} \left(-\frac{dt}{dW}\right) dW = 10{,}7 \text{ h}$$

$$t = t_I + t_{II} = 1{,}6 + 10{,}7 = 12{,}3 \text{ h}$$

Se puede observar que la velocidad máxima de secado se da a la entrada donde el material más mojado está en contacto con el aire más seco:

$$-\frac{dW}{dt} = 0{,}24 \text{ h}^{-1}$$

Que es mayor que la correspondiente al secador análogo pero con flujo en contracorriente.

EJEMPLO 22.6.

Se necesitan desecar 100 kg/h de $PO_4HNa_2 \cdot 12H_2O$ desde 5,26 a 0,526 kg agua libre/100 kg material seco, en un desecador tipo túnel.

A causa de que esta sal pierde su agua de cristalización , si se le somete a condiciones inconvenientes de temperatura y humedad, un estudio previo de sus propiedades aconseja utilizar en su desecación aire que tenga inicialmente una temperatura de 21 °C, y una humedad relativa del 80%, y que abandone el desecador con 26 °C de temperatura y 85% de humedad como máximo.

La humedad crítica del material excede los 5,3 kg de agua por kg de material seco.

En el secadero los cristales forman capas de 2,5 cm de espesor sobre bandejas perforadas, situadas unas sobre otras de modo que dejan un espacio libre entre ellas de 2,5 cm.

El aire pasa por entre las bandejas con una velocidad másica de 120 kg/[(m^2 sección libre)(min)].

Experimentos previos prueban que para $W < W_c$ el producto $k'_G A$ tiene un valor de 180, si se utiliza en la ecuación:

$$-\frac{dW}{dt} = k'_G A W \Delta \mathcal{H}$$

Si t se expresa en horas y $\Delta\mathcal{H}$ del modo habitual. Se supone que la humedad de equilibrio es nula.

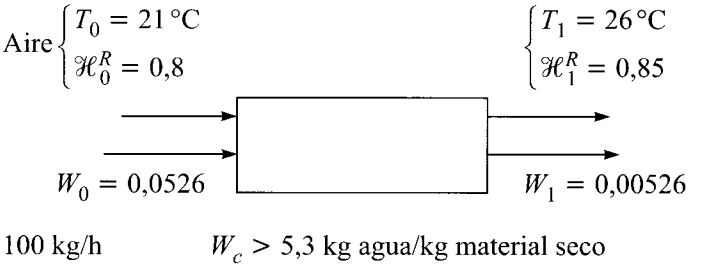
Calcular las dimensiones del desecador.

Datos y notas:

— Como quiera que el agua que humedece la sal está en forma de disolución saturada, durante la desecación no alcanzará la temperatura húmeda del aire, sino que a causa del descenso de la presión de vapor, provocada por la sal, su temperatura será algo mayor, con un porcentaje acuoso de 98%.

— La densidad aparente del producto es de 0,9 g/cm^3.

Solución:



100 kg/h $\qquad W_c > 5,3$ kg agua/kg material seco

Por ser $W_c > W_0$, solo se tendrá el segundo periodo de secado con velocidad de secado decreciente.

Balance de agua:

$$W_0 - W_1 = m(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0) \quad \therefore \quad 0,0526 - 0,00526 = m(0,0188 - 0,0125)$$

$$\therefore \quad m = 7,5 \text{ kg de aire seco/kg material seco}$$

Nota:

Del diagrama de humedad (Figura 1):

$$\textcircled{1}\ \begin{cases} T_0 = 21\ ^\circ\text{C} \\ \mathcal{H}_0^R = 0{,}8 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \mathcal{H}_0 = 0{,}0125 \\ \mathcal{H}_0^{S.S.} = 0{,}01336 \\ \mathcal{H}_0^W = 0{,}0134 \end{cases}$$

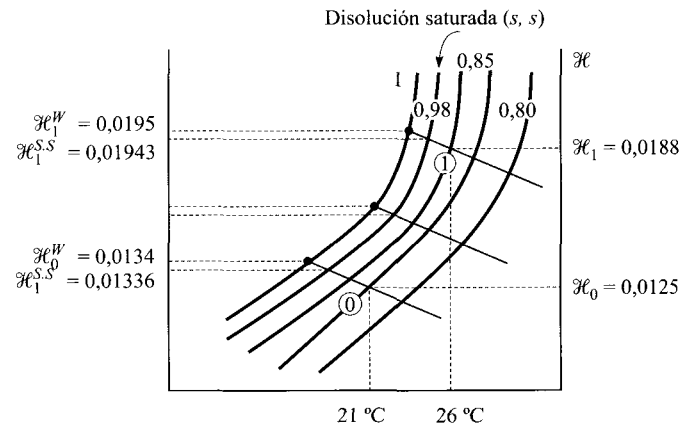


Figura 1. Representación esquemática en diagrama psicrométrico del procedimiento seguido en la determinación gráfica de las diferentes humedades $\mathcal{H}$, $\mathcal{H}^{S.S}$ y $\mathcal{H}^W$.

Caudal de material seco:

$$\left(\frac{100 \text{ kg material seco}}{(100 + 5{,}6) \text{ kg material húmedo}}\right)(100 \text{ kg material húmedo}) = 95 \text{ kg } \frac{\text{material seco}}{\text{h}}$$

Aire necesario:

$$\left(7{,}5 \frac{\text{kg aire seco}}{\text{kg material seco}}\right)\left(95 \frac{\text{kg material seco}}{\text{h}}\right)\left(\frac{1}{60} \frac{\text{h}}{\text{min}}\right) = 11{,}9 \frac{\text{kg aire seco}}{\text{min}}$$

Sección transversal libre necesaria en el desecador:

$$\frac{11{,}9 \text{ kg aire seco/min}}{120 \text{ kg aire seco/[(m}^2 \text{ sección libre)(min)]}} = 0{,}099 \text{ m}^2 \text{ sección libre}$$

Y puesto que el espesor de la capa de producto iguala al de espacio libre (2,5 cm espesor; 2,5 cm espacio libre):

Sección transversal total del desecador, necesaria:

$$(0{,}099 \text{ m}^2 \text{ sección libre})(1 + 1) = 0{,}198 \text{ m}^2$$

Por interpolación entre:

$$\mathcal{H}^R = 0{,}80 \quad \text{correspondiente a} \quad \mathcal{H}_0$$

y

$$\mathcal{H}^R = 1{,}0 \quad \text{correspondiente a} \quad \mathcal{H}_0^W$$

se encuentra para $\mathcal{H}^R = 0{,}98$ (contenido acuoso de la disolución saturada):

$$\mathcal{H}_0^{S.S} = 0{,}01336$$

Por tanto:

$$\mathcal{H}_0^{S.S} - \mathcal{H}_0 = 0{,}01336 - 0{,}0125 = 0{,}00086$$

De forma análoga:

Línea de saturación adiabática que pasa por:

$$\mathcal{H}_1 = 0{,}0188 \quad ; \quad \mathcal{H}_1^W = 0{,}0195$$

$$\mathcal{H}_0^{S.S} = 0{,}01943$$

Por tanto:

$$\mathcal{H}_1^{S.S} - \mathcal{H}_1 = (0{,}01943 - 0{,}0188) = 0{,}00063$$

Tiempo de secado:

$$t = \int_{W_0}^{W_1} -\left(\frac{dt}{dW}\right)dW = \int_{W_0}^{W_1} \frac{dW}{180W\Delta\mathcal{H}} \cong \frac{1}{180}\,\frac{1}{(\Delta\mathcal{H})_{ma}} \int_{W_0}^{W_1} \frac{dW}{W} =$$

$$= \frac{1}{180}\,\frac{1}{(\Delta\mathcal{H})_{ma}} \ln \frac{W_0}{W_1} = \frac{\ln\left[\dfrac{0{,}0526}{0{,}00526}\right]}{(180)\left(\dfrac{0{,}00086 + 0{,}00063}{2}\right)} = 17 \text{ h}$$

La densidad del producto es 0,9, es decir, los 100 kg/h que entran en el desecador, ocuparán el volumen siguiente:

$$\frac{100 \text{ kg/h}}{900 \text{ kg/m}^3} = 0{,}1111 \text{ m}^3/\text{h}$$

Y como la sección ocupada por el producto, despreciando el grosor de las bandejas, igual a la sección libre, es de 0,099 m^2, los 100 kg/h ocuparán una longitud de desecador de:

$$\frac{0{,}1111 \text{ m}^3/\text{h}}{0{,}099 \text{ m}^2} = 1{,}12 \text{ m/h}$$

Por lo que:

$$L = \left(1{,}12 \frac{\text{m}}{\text{h}}\right)(17 \text{ h}) = 19 \text{ m}$$

EJEMPLO 22.7.

Un tejido empapado de tetracloruro de carbono, se seca en un secador adiabático en contracorriente. El aire fresco entra a 95 °C y sale del secador conteniendo 0,30 kg de tetracloruro de carbono/kg de aire seco. El contenido de tetracloruro de carbono en el tejido, expresado en kg de tetracloruro/kg de tejido seco, es de 0,31 a la entrada y de 0,01 a la salida respectivamente. Calcular el tiempo total de secado.

Datos y notas.

La velocidad de secado, viene dada por las expresiones:

$$-\frac{dW}{dt} = 11{,}0\Delta\mathcal{H} \ldots\ldots \quad \text{en el período de velocidad constante.}$$

$$-\frac{dW}{dt} = 100W\Delta\mathcal{H} \ldots\ldots \quad \text{en el período de velocidad decreciente.}$$

Los datos para el diagrama de humedad del tetracloruro de carbono son los siguientes:

— Línea de saturación:

$$\begin{cases} T\ (^\circ\text{C}) \ldots 0 \ldots 10 \ldots 20 \ldots 30 \ldots 40 \\ \mathcal{H} \ldots 0{,}25 \ldots 0{,}44 \ldots 0{,}72 \ldots 1{,}2 \ldots 2 \end{cases}$$

— Líneas de temperatura húmeda constante:

T (°C) .... 21 .... 30 .... 50 .... 70 100
$\mathcal{H}$ .... 0,78 .... 0,65 .... 0,46 .... 0,29 0,06

T (°C) .... 20 .... 30 .... 50 81
$\mathcal{H}$ .... 0,53 .... 0,42 .... 0,23 0

T (°C) .... 10 .... 20 .... 40 62
$\mathcal{H}$ .... 0,42 .... 0,32 .... 0,30 0

T (°C) .... 5 .... 20 .... 30 42
$\mathcal{H}$ .... 0,32 .... 0,17 .... 0,09 0

Líneas de saturación adiabática:

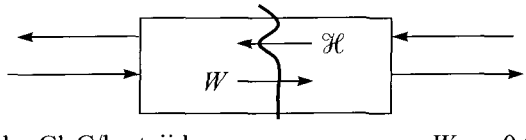
T (°C) .... 10 .... 30 .... 60 98
$\mathcal{H}$ .... 0,44 .... 0,3 .... 0,17 0

T (°C) .... 4 .... 10 .... 30 71
$\mathcal{H}$ .... 0,32 .... 0,28 .... 0,17 0

Solución:

$\mathcal{H}_1 = 0{,}30$ kg Cl_4C/kg aire seco

Aire $\begin{cases} T_0 = 95\,^\circ\text{C} \\ \mathcal{H}_0 = 0 \text{ (aire seco)} \end{cases}$



$W_0 = 0{,}31$ kg Cl_4C/kg tejido seco $\qquad W_1 = 0{,}01$

Período velocidad constante:

$$-\frac{dW}{dt} = 11{,}0\Delta\mathcal{H}$$

Período velocidad decreciente:

$$-\frac{dW}{dt} = 100W\Delta\mathcal{H}$$

Puesto que el secador es adiabático, el lugar geométrico de estado es la curva de saturación adiabática que pasa por la condiciones del gas entrante:

$$T = 95\,^{\circ}\text{C}$$
$$\mathcal{H} = 0{,}0$$

Balance de materia:

$$W_0 - W_1 = m(\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_0) \quad \therefore \quad 0{,}31 - 0{,}01 = m(0{,}30 - 0{,}0) \quad \therefore \quad m = 1{,}0$$
$$W - W_1 = m(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) \quad \therefore \quad W - 0{,}01 = (1{,}0)(\mathcal{H} - 0{,}0) \quad \therefore \quad \mathcal{H} = W - 0{,}01$$

El contenido crítico en Cl_4C, se encuentra igualando las velocidades de secado:

$$-\left.\frac{dW}{dt}\right|_c = 11{,}0\Delta\mathcal{H} = 100W_c\Delta\mathcal{H} \quad \therefore \quad W_c = 0{,}11 \text{ kg/kg}$$

Valor independiente de las condiciones del secadero.
Procedimiento a seguir:

— Se toma una serie de valores de $\mathcal{H}$ a lo largo del lugar geométrico de estado.
— Se leen los correspondientes de $\mathcal{H}^W$ del diagrama de humedad construido.
— Se calcula W a partir de la ecuación:

$$\mathcal{H} = W - 0{,}01 \quad \therefore \quad W = \mathcal{H} + 0{,}01$$

— Para el período de velocidad constante se utiliza la ecuación:

$$-\left.\frac{dW}{dt}\right|_c = 11{,}0\Delta\mathcal{H} \quad \therefore \quad (\text{para } W > W_c)$$

y de ella se calcula: $-\dfrac{dt}{dW}$.

— Para el período de velocidad decreciente, se utiliza la ecuación:

$$-\frac{dW}{dt} = 100W\Delta\mathcal{H} \quad \therefore \quad (\text{para } W_c > W)$$

y de ella se calcula: $-\dfrac{dt}{dW}$.

En la tabla se dan los correspondientes valores:

$\mathcal{H}$	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05	0,02	0,01	0,00
$\mathcal{H}^W$	0,49	0,52	0,55	0,59	0,62	0,65	0,67	0,675	0,68
$\Delta\mathcal{H}$	0,19	0,27	0,35	0,44	0,52	0,60	0,65	0,665	0,68
W	0,31	0,26	0,21	0,16	0,11	0,06	0,03	0,02	0,01
$-dW/dt$	2,09	2,97	3,85	4,84	5,72	—	—	—	—
dW/dt	—	—	—	—	5,72	3,60	1,95	1,33	0,68
$-dt/dW$	0,478	0,337	0,260	0,207	0,175	0,278	0,513	0,751	1,470

Se representa $-dt/dW$ frente a W.

El tiempo de secado vendrá dado por la siguiente expresión:

$$t = t_I + t_{II} = \int_{W_c}^{0,31} -\left(\frac{dt}{dW}\right)dW + \int_{0,01}^{W_c} -\left(\frac{dt}{dW}\right)dW$$

$$W_c = 0,11$$

La integración gráfica da 0,093 h $\therefore$ 5,6 min.

EJEMPLO 22.8.

Aire a 30 °C y con humedad de 0,006 kg/kg se introduce en un secador de maderas soportadas por láminas delgadas de metal.

Las maderas se calientan mediante radiación infrarroja proporcionando un caudal de calor de 100 KJ/(h · kg de madera seca).

Suponiendo que las maderas se encuentran en el período de velocidad de secado constante, calcular la velocidad de secado.

Datos y notas:

Ensayos sobre madera suspendidas libremente en un secador adiabático dieron la expresión:

$$-\frac{dW}{dt} = 10\Delta\mathcal{H}$$

para la velocidad de secado en el período de velocidad constante.

Solución:

Aire $\begin{cases} T_0 = 30\,°C \\ \mathcal{H}_0 = 0,006\ \text{kg/kg} \end{cases}$

$\Downarrow$ 100 KJ/(h. kg. madera)

Hojas de madera

Lámina de metal

$$-\frac{dW}{dt} = 10\Delta\mathcal{H}$$

Puesto que:

$$-\frac{dW}{dt} = k'_G A\Delta\mathcal{H} = 10{,}0\Delta\mathcal{H} \quad \therefore \quad k'_A A = 10{,}0\ \text{h}^{-1}$$

Para el sistema aire-agua:

$$h = sk'_G \quad \therefore \quad hA = sk'_G A$$

$$s = c^G + c^V\mathcal{H} = 1{,}005 + 1{,}620 \cdot 0{,}006 = 1{,}016$$

$$hA = sk'_G A = (1{,}01)(10{,}0) = 10{,}1\ \text{KJ/(KJ h °K)}$$

Como en el problema la madera solo presenta una cara para la transferencia de materia se tiene que:

$$k'_G A = \frac{10{,}1}{2} = 5{,}0\ \text{h}^{-1}$$

Para la transmisión de calor por radiación infrarroja la madera presenta las dos caras, por consiguiente:

$$hA = 10{,}1\ \frac{\text{KJ}}{\text{h kg °K}}$$

De aquí que el flujo de calor sea:

$$\left(100\ \text{KJ/h} \quad \therefore \quad 10^5\ \frac{\text{J}}{\text{h}}\right) \qquad 1{,}0 \cdot 10^5 + 1{,}01 \cdot 10^4(30 - T^M)$$

Y el flujo de materia:

$$(5{,}0)(\mathcal{H}^M - 0{,}006)$$

Y puesto que todo el calor se utiliza en evaporar el líquido:

$$1{,}0 \cdot 10^5 + 1{,}01 \cdot 10^4(30 - T^M) = \lambda^M(5{,}0)(\mathcal{H}^M - 0{,}006)$$

donde:

λ^M = Calor latente del agua a la temperatura del material $\cong$ cte

Puesto que el material está en el período de velocidad de secado constante, el gas en contacto con la superficie está saturado por lo que el punto representativo del mismo (T^M, $\mathcal{H}^M$) estará sobre la curva de saturación.

El camino mas fácil de obtener T^M es el siguiente:

— Representar la ecuación:

$$1{,}0 \cdot 10^5 + 1{,}01 \cdot 10^4(30 - T^M) = \lambda^M(5{,}0)(\mathcal{H}^M - 0{,}006)$$

En el diagrama de humedad, utilizando un valor para λ^M. Por ejemplo, a 30 °C $\lambda^M = 2430$ KJ/kg.

— La línea representada de la ecuación anterior corta a la curva de saturación en el punto:

$$T^M = 24{,}2\,^{\circ}\text{C} \quad \text{y} \quad \mathcal{H}^M = 0{,}0192$$

— A partir de T^M se estima un mejor valor para λ^M. Por ejemplo, a $T^M = 24{,}2\,^{\circ}\text{C}$, $\lambda^M = 2440$ KJ/kg.
— Así se continuaría.
(No obstante el error es tan pequeño que hace innecesaria la continuación.)

Así la velocidad de evaporación local será:

$$-\frac{dW}{dt} = k'_G A(\mathcal{H}^M - 0{,}006) = (5{,}0)(0{,}0192 - 0{,}006) = 0{,}066\ \text{h}^{-1}$$

Si quisiéramos encontrar el tiempo de secado para un secadero de este tipo, los cálculos ilustrados deben repetirse para distintos puntos a lo largo del secadero.
El tiempo de secado se obtendrá por integración gráfica.

23 Cristalización

23.1. Introducción

23.2. Datos de equilibrio

23.3. Datos entálpicos

23.4. Balances de materia

23.5. Saturación y sobresaturación

23.6. Nucleación

- 23.6.1. Teoría de la nucleación homogénea
  - 23.6.1.1. Equilibrio
  - 23.6.1.2. Cinética
  - 23.6.1.3. Nucleación heterogénea
  - 23.6.1.4. Nucleación secundaria

23.7. Crecimiento de cristales

- 23.7.1. Velocidad de crecimiento de cristales
- 23.7.2. Ley del Δl para el crecimiento de los cristales

23.8. Distribución de tamaños de cristales

23.9. Cristalizador tipo tanque agitado ideal

23.10. Tanques agitados en serie

23.11. Ejemplos

23.1. Introducción

La cristalización es la operación de separación de uno o varios componentes de una disolución líquida o fundida por contacto con la fase sólida generada a partir de aquella.

Hemos de recordar que los cristales se agrupan según su naturaleza en tipos, como se indica a continuación:

a) Cristales metálicos.
b) Cristales iónicos. Redes iónicas.
c) Cristales covalentes o de valencia.
d) Cristales moleculares.
e) Cristales semiconductores.

Con respecto a los sistemas cristalinos estos pueden ser:

a) Cúbico, regular, octaédrico o isométrico: cubo.
b) Tetragonal, cuadrático o piramidal: prisma recto de base cuadrada.
c) Rómbico, ortorómbico, prismático, isoclínico o trimétrico: prisma recto de base rómbica.
d) Monoclínico, clinorrómbico o monosimétrico : prisma oblicuo de base rómbica.
e) Triclínico, amórtico o asimétrico: poliedros con tres aristas que forman ángulos desiguales entre sí de 30°, 60° y 90°.
f) Romboédrico o trigonal: poliedro de caras rómbicas. Tres ejes iguales formando ángulos iguales entre sí de 120°.
g) Hexagonal: prisma recto de base hexagonal.

Como en cualquier operación de separación controlada tanto por la velocidad de transporte de materia como de calor, para el diseño de los aparatos donde se llevan a cabo las operaciones de cristalización hemos de hacer uso de los datos de equilibrio, entálpicos y cinéticos, que debemos conocer mediante determinación experimental, necesariamente, ya que hasta la fecha se hace prácticamente imposible encontrar correlaciones teóricas que permitan reproducir los datos experimentales para estos sistemas sólido-fluido.

23.2. Datos de equilibrio

Los datos de equilibrio al no ser predecibles teóricamente se limitan a las determinaciones experimentales de los correspondientes de solubilidad para disoluciones o de congelación para fundidos y se dan en forma gráfica.

A modo de ejemplo, en la Figura 23.1 se dan las curvas de solubilidad en representación gráfica de temperatura expresada en °C, frente a solubilidad expresada como fracción molar de soluto, para: (1) NO_3K; (2) ClNa; (3) $SO_4Mn.H_2O$.

En la Figura 23.2 se da el diagrama de solubilidad del SO_4Na_2 en agua a 1 atm de presión.

En la Figura 23.3 se representa el sistema β-metilnaftaleno y β-cloronaftaleno (ambos compuestos forman disoluciones sólidas).

En la Figura 23.4, se da el diagrama de solubilidad para el sistema cloruro sódico y agua.

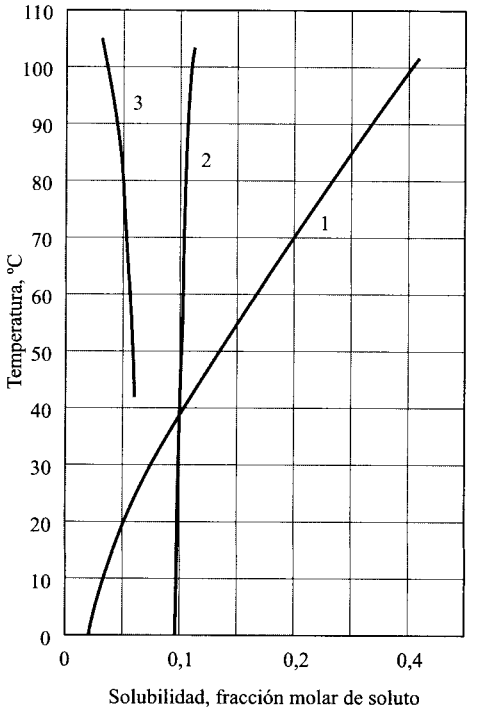


Figura 23.1. Curvas de solubilidad: (1) NO_3K; (2) ClNa; (3) $SO_4Mn.H_2O$.

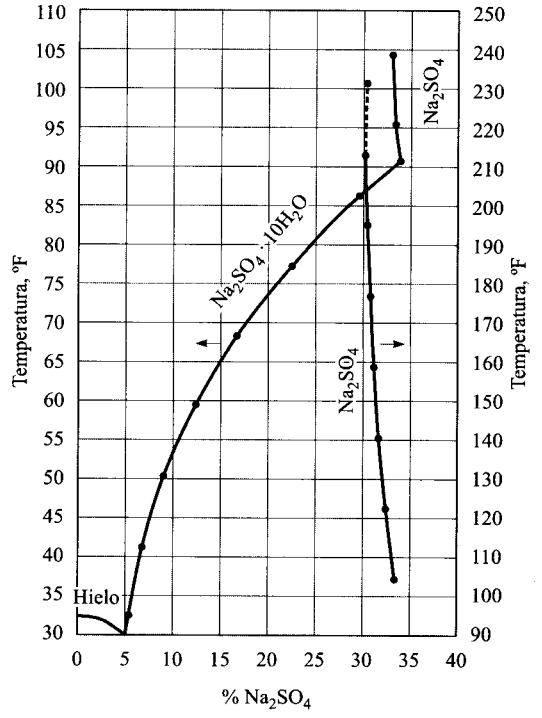


Figura 23.2. Diagrama de solubilidad del SO_4Na_2 en agua a 1 atm de presión.

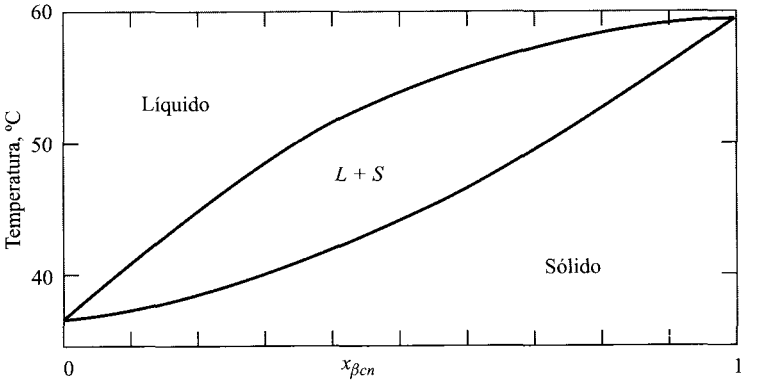


Figura 23.3. Sistema β-metilnaftaleno y β-cloronaftaleno. Ambos compuestos forman disoluciones sólidas.

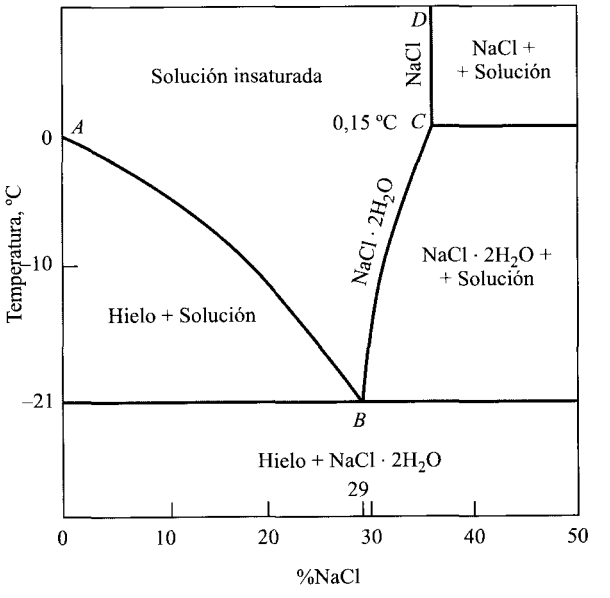


Figura 23.4. Sistema cloruro de sodio y agua.

23.3. Datos entálpicos

De forma análoga a lo establecido para los datos de equilibrio, los correspondientes entálpicos también han de ser determinados experimentalmente. A modo de ejemplo, en la Figura 23.5 se recogen en representación gráfica entalpía específica expresada en KJ/kg de disolución frente a concentración expresada como fracción másica de CO_3Na_2 en disolución, los datos entálpicos correspondientes a la disolución en agua de carbonato sódico y en la Figura 23.6 se dan los correspondientes para el sistema sulfato sódico-agua.

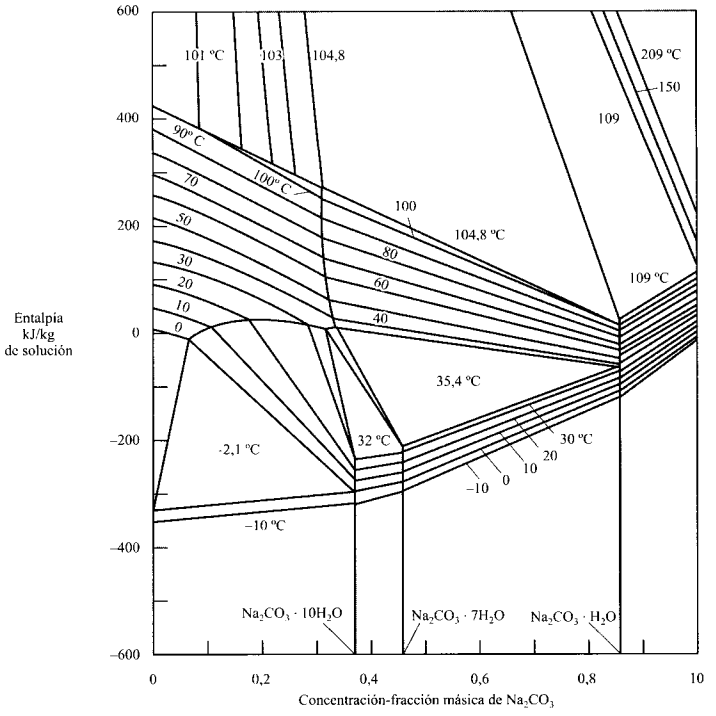


Figura 23.5. Diagrama entálpico para la disolución de Na_2CO_3 en agua.

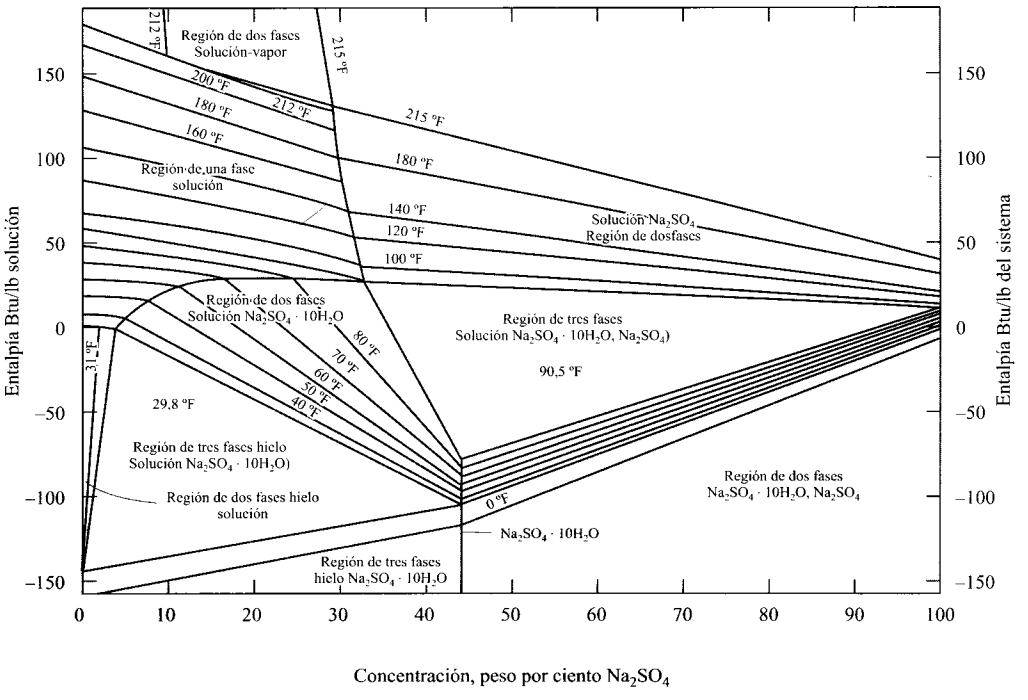


Figura 23.6. Diagrama entálpico para el sistema SO_4Na_2-agua, a 1 atm de presión. La entalpía específica $H = 0$ para el agua a 0 °C, y el punto triple.

23.4. Balances de materia

En la Figura 23.7 se representa en forma esquematizada un cristalizador al que entra la disolución o fundido alimento A, con temperatura T_0 y entalpía específica h_A. El cristalizador tiene un intercambio de calor con el exterior, Q. Se produce un magma como corriente saliente con caudal M_1, temperatura T_1 y entalpía específica h_{M1} constituido por cristales y disolución saturada, así como también una corriente de disolvente evaporado, W_V^1, de entalpía específica H_V^1. La nomenclatura a utilizar será la siguiente:

W_0 = Caudal de disolvente entrante [kg/h].

S_0 = Concentración de la disolución entrante [kg de sal anhidra/kg disolvente] o [kg de sal solvatada/kg disolvente].

W_1^V = Caudal de disolvente evaporado [kg/h].

f_1 = Fracción de disolvente evaporado [kg disolvente evaporado/kg disolvente entrante].

W_1^c = Caudal de cristales producidos [kg/h].

S_1 = Concentración de disolución saliente [kg sal anhidra/kg disolvente], o [kg sal anhidra/kg disolvente].

M_a = Peso molecular de sal anhidra o no solvatada.

M_h = Peso molecular de sal hidratada o solvatada.

R = Relación de pesos moleculares del componente hidratado o solvatado a la sal anhidra o no solvatada: M_h/M_a.

Q = Caudal de calor intercambiado con el exterior.

Balance de soluto:

$$\{\text{Soluto entrante}\} = \left\{\begin{matrix}\text{Soluto Caliente}\\ \text{en cristales producidos}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{Soluto en disolución}\\ \text{saturada}\end{matrix}\right\} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad W_0 S_0 = W_1^c \frac{1}{R} + \left[(W_0 - W_0 f_1) - (W_1^c - W_1^c \frac{1}{R})\right] S_1 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad W_1^c = \frac{W_0 R[S_0 - S_1(1 - f_1)]}{[1 - (R - 1)S_1]} \qquad [23.1]$$

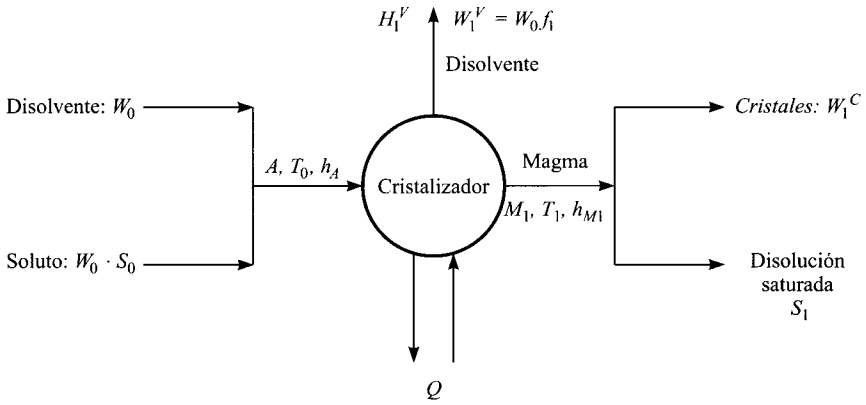


Figura 23.7. Representación esquematizada de un cristalizador.

Balance entálpico:

$$Ah_A = M_1 h_{M_1} + W_1^v H_1^v + Q \quad \therefore$$

$$\therefore \quad Ah_A = (A - W_1^c - W_1^v)h_S + W_1^c h_1^c + W_1^v H_1^v + Q \qquad [23.2]$$

donde:

M_1 = Caudal de magma constituido por la disolución y los cristales producidos [kg/h].

h_{M_1} = Entalpía específica de la corriente M_1.

h_S = Entalpía específica de la disolución saturada.

h_1^c = Entalpía específica de la corriente de cristales.

Despejando Q, se tiene:

$$Q = A(h_A - h_S) + W_1^c(h_s - h_1^c) + W_1^v(H_1^v - h_S) \qquad [23.3]$$

23.5. Saturación y sobresaturación

En el equilibrio la concentración de la disolución se dice que es de saturación; no obstante a esta concentración no podrían producirse cristales, haciéndose necesaria una concentración superior, de sobresaturación , para que empiecen a generarse los cristales, ya que se necesita una fuerza impulsora para la transferencia de materia que permita construir el cristal en un tiempo finito. Se define como grado de sobresaturación a la siguiente expresión:

$$\text{Grado de sobresaturación: } \frac{\text{[g de soluto/100 g de disolvente]}}{\text{[g de soluto en equilibrio/100 g de disolvente]}} \quad \therefore \quad S \geqslant 1$$

En la Figura 23.8 se representa el diagrama concentración-temperatura para una sal típica, mostrando las regiones de sobresaturación y nucleación.

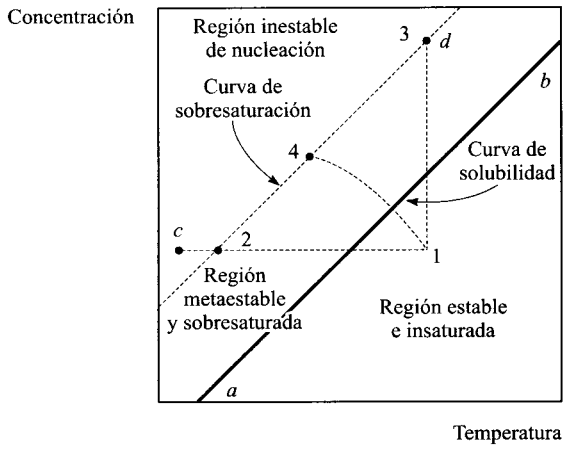


Figura 23.8. Diagrama de concentración. Temperatura para una sal típica mostrando las regiones de sobresaturación y nucleación.

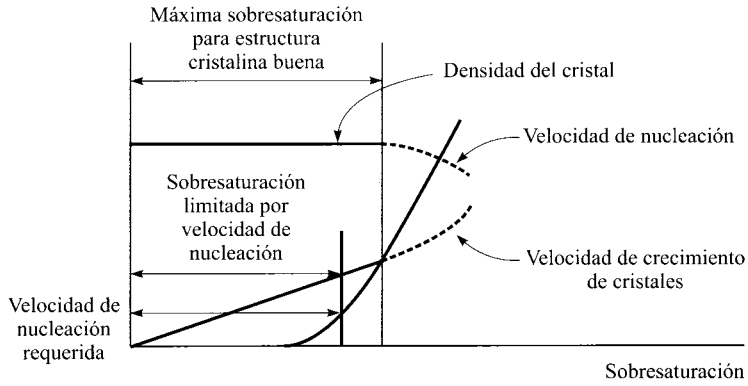


Figura 23.9. Efecto de la sobresaturación sobre los factores de critalización.

Se pueden realizar los siguientes tránsitos:

$1 \rightarrow 2 \rightarrow$: Enfriamiento de la disolución hasta el punto deseado.
$1 \rightarrow 3 \rightarrow$: Eliminación isotérmica de disolvente hasta alcanzar el punto deseado.
$1 \rightarrow 4 \rightarrow$: Eliminación adiabática de disolvente hasta alcanzar el punto deseado.

El grado de sobresaturación es el factor más importante en el proceso de cristalización. De este factor va a depender la velocidad de crecimiento del cristal y las características físicas del cristal, tales como forma, estructura y cualidad.

La Figura 23.9, nos da muestra de un número importante de características del cristal con la sobresaturación.

Aproximadamente se puede decir que:

— La velocidad de crecimiento del cristal es directamente proporcional a la sobresaturación, en el intervalo correspondiente para máxima sobresaturación y estructura cristalina buena.
— La velocidad de nucleación es proporcional a una potencia mayor que la unidad de la sobresaturación.
— La velocidad de nucleación aumenta mucho más rápidamente que la velocidad de crecimiento de cristales, llegando a hacerse mayor.

Consecuentemente, abaja sobresaturación hay crecimiento de cristales pero no se produce nucleación.

Si se desean cristales de propiedades físicas adecuadas (pureza, tamaño uniforme, etc.) es preciso que la velocidad de crecimiento sea baja, lo que requiere baja saturación.

Una cristalización controlada debe realizarse a bajas sobresaturaciones.

23.6. Nucleación

El proceso de cristalización puede representarse mediante el siguiente esquema cinético:

$$\left.\begin{array}{l} A_1 + A_1 \rightleftarrows A_2 \\ A_2 + A_1 \rightleftarrows A_3 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ A_{m-1} + A_1 \rightleftarrows A_m \end{array}\right\}$$

Unidad cinética → Agregado → Embrión o germen cristalino → Núcleo → Cristal

En la fase líquida, las unidades cinéticas (iones, moléculas, etc.) pueden interaccionar entre ellas, produciéndose mediante choques, otras de mayor tamaño, que con nuevas colisiones podrían generar agregados, gérmenes cristalinos, núcleos y finalmente el propio cristal, que podrá seguir creciendo, pero siempre en competencia con otros agregados, gérmenes núcleos o cristales coexistentes en la misma fase líquida.

El proceso de nucleación termina con la formación de los núcleos cristalinos, que constituyen entidades con capacidad de crecimiento para generar el cristal. La nucleación puede ser homogénea, heterogénea y secundaria (o inducida).

Nucleación Homogénea: Espontánea en el seno de disoluciones sobresaturadas cuyas concentraciones de soluto corresponden a la region metastable o lábil, sin influencia de factor extraño alguno.

Nucleación Heterogénea: Inducida en el seno de disoluciones sobresaturadas cuyas concentraciones de soluto corresponden a las regiones inestables o lábiles, catalizada por la presencia de partículas extrañas o las propias paredes del cristalizador.

Nucleación Secundaria: Inducida en el seno de disoluciones sobresaturadas cuyas concentraciones de soluto corresponden a las regiones metastables o lábiles, en presencia de cristales macroscópicos del propio soluto.

23.6.1. Teoría de la nucleación homogénea

Como consecuencia de las rápidas fluctuaciones locales a escala microscópica, una unidad cinética penetra con frecuencia en el campo de fuerza de otra, y las dos partículas se unen momentáneamente. Si se mantuvieran juntas se les pueden unir otras partículas, constituyendo en este proceso dinámico, agregados, embriones y núcleos, estos últimos son de tamaño suficientemente grande como para mantenerse en equilibrio termodinámico con la disolución. El valor de m para los núcleos de agua líquida es del orden de 80.

La teoría de la nucleación homogénea se fundamenta en la termodinámica y cinética de las micropartículas y requiere el conocimiento del trabajo termodinámico que se necesita para crear un núcleo a partir de una disolución sobresaturada.

23.6.1.1. Equilibrio

El efecto de tamaño de las partículas sobre la solubilidad es el factor clave de la nucleación.

La formación de una partícula requiere trabajo de dos tipos:

— Uno para formar la superficie:

$$U_S = \gamma A_p \qquad [23.4]$$

donde:

U_S = Energía superficial, [erg].
A_p = Área de la partícula, [cm^2].
γ = Tensión interfacial, [erg/cm^2].

La tensión interfacial, γ, es el trabajo necesario para incrementar el área de la partícula en 1 cm^2, en ausencia de otros efectos.

— Otro, para formar el volumen de la partícula:

$$U_V = -(\mu - \mu_\infty)N_p \qquad [23.5]$$

donde:

μ = Potencial químico del soluto en la disolución sobresaturada.

μ_∞ = Potencial químico del sólido basado en un cristal suficientemente grande para alcanzar el equilibrio con la solución saturada.

$[\mu]$: erg/molg

El trabajo total se iguala al aumento de la propiedad «Función de trabajo», Ω:

$$\Delta\Omega = \gamma A_p - (\mu - \mu_\infty)N_p \qquad [23.6]$$

donde:

N_p = Número de moles gramos de la partícula, de volumen v_p cm^3 y diámetro D.

Si V_M, es el volumen molar de la fase sólida, en cm^3/molg, se puede escribir:

$$N_p = \frac{v_p}{V_M} \qquad [23.7]$$

Para partículas esféricas:

$$A_p = \pi D^2 \qquad [23.8]$$

$$v_p = \frac{\pi}{6} D^3 \qquad [23.9]$$

Se obtiene así:

$$\Delta\Omega = \pi D^2 \left[\gamma - \frac{D}{6V_m} (\mu - \mu_\infty) \right] \qquad [23.10]$$

La condición termodinámica de equilibrio para un determinado valor de $(\mu - \mu_\infty)_c$ se puede expresar como sigue: $\frac{d(\Delta\Omega)}{dD} = 0$.

Así se obtiene:

$$D_c = \frac{4\gamma V_M}{(\mu - \mu_\infty)_c} \qquad [23.11]$$

$$(\mu - \mu_\infty)_c = \mu_c - (\mu_\infty)_c \qquad [23.12]$$

lo que significa que su valor corresponde al diámetro D_c.

La diferencia de potencial químico está relacionada con las concentraciones de las soluciones saturadas y sobresaturadas, mediante la siguiente expresión:

$$(\mu - \mu_\infty)_c = nRT \ln \frac{y}{y_S} = nRT \ln S$$

donde:

n = Número de iones por molécula de soluto. Para cristales moleculares $n = 1$.

y = Fracción molar o másica de soluto en la fase líquida sobresaturada.

y_S = Fracción molar o másica de soluto en concentración de saturación.

R = Constante de gases, $8.3143 \cdot 10^7$ erg/[(molg)(°K)].

Así se obtendría:

$$\frac{4V_M\gamma}{nRTD_c} = \ln\frac{y}{y_S} = \ln S \qquad [23.13]$$

donde:

$S = \dfrac{y}{y_S}$ = Relación de sobresaturación.

El trabajo de nucleación $\Delta\Omega_c$ será, por consiguiente:

$$\Delta\Omega_c = \frac{16\pi\gamma^3 V_M^2}{3(nRT\ln S)^2} \qquad [23.14]$$

23.6.1.2. Cinética

La velocidad de nucleación, de acuerdo con la teoría cinética química, viene dada por la siguiente expresión:

$$\dot{N} = c\exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 V_M^2 N_a}{3n^2(RT)^3(\ln S)^2}\right] \qquad [23.15]$$

donde:

$\dot{N}$ = Velocidad de nucleación: [número/[(seg)(cm^3)]].
k = Constante de Boltzman, $1{,}3805 \cdot 10^{-16}$ erg/[(molécula)(°K)].
N_a = Constante de Avogadro, $6{,}0225 \cdot 10^{23}$ moléculas/molg.
R = Constante de gases, $8{,}3143 \cdot 10^7$ erg/[(molg)(°K)].
c = Factor de frecuencia.

Se puede observar como la cinética de la nucleación está controlada por el término, $(\ln S)^2$, de la exponencial.

Para las sales ordinarias γ es del orden de 80 a 100 erg/cm^2.

Si se calculara el valor de S para materiales de solubilidad ordinaria, conduciría a valores muy elevados, no posibles, de aquí que se admita que la nucleación homogénea no pueda darse en la cristalización ordinaria de disoluciones y que las nucleaciones reales deban ser siempre heterogéneas.

23.6.1.3. Nucleación heterogénea

El efecto de las partículas sólidas sobre la velocidad de nucleación consiste en la reducción de la barrera de energía dada por la Ecuación [23.14].

Si se utiliza γ_a para representar la tensión interfacial aparente, se toma c, igual a 10^{25}, y se acepta la aproximación $\ln S \cong S - 1$, la ecuación anterior de la velocidad de nucleación puede expresarse como sigue:

$$\dot{N} = 10^{25}\exp\left[-\frac{16\pi\gamma_a^3 V_M^2 N_a}{3n^2(RT)^3(S-1)^2}\right] \qquad [23.16]$$

Ecuación que conduce a resultados que representan correctamente el orden de valores y refleja la gran influencia que sobre la nucleación tiene la sobresaturación.

23.6.1.4. Nucleación secundaria

La formación de núcleos es atribuible a la influencia de cristales macroscópicos presentes en la disolución o magma. Se han observado varios mecanismos de nucleación secundaria; por siembra inicial, por rozamiento y por contacto.

— *Nucleación por siembra inicial*: se produce al introducir cristales en una disolución sobresaturada, normalmente en los cristalizadores por cargas.
— *Nucleación por rozamiento*: tiene lugar cuando una disolución sobresaturada fluye sobre la superficie de los cristales en desarrollo con cierta velocidad. El rozamiento puede arrastrar embriones o núcleos localizados sobre la superficie, apareciendo así menos cristales.
— *Nucleación por contacto*: se produce por choque de los cristales con el agitador, las paredes del cristalizador o con otros cristales en la disolución sobresaturada.

El número de cristales producidos por un impacto controlado sobre un cristal depende de factores como energía, área y ángulo del impacto; grado de sobresaturación y temperatura de la disolución en cuyo seno está el cristal y naturaleza del objeto que golpea.

23.7. Crecimiento de cristales

El crecimiento de cristales es un proceso de superposición de capas, y puesto que el crecimiento solo puede verificarse en la superficie exterior de la cara cristalina, el soluto debe ser transportado desde la disolución hasta dicha superficie. Se aplica entonces el coeficiente de transferencia de materia k_L.

En la superficie cristalina debe considerarse la resistencia a la integración de las moléculas, átomos o iones en el retículo espacial. Esta reacción superficial se verifica a velocidad finita y la totalidad del proceso consiste en dos resistencias en serie, de difusión y reacción superficial.

En la Figura 23.10, se representa de forma esquematizada las fuerzas impulsoras tanto para la transferencia de materia $(C - C')$ como para la reacción superficial $(C' - C_S)$. Normalmente C_S se toma como la concentración de equilibrio o de saturación.

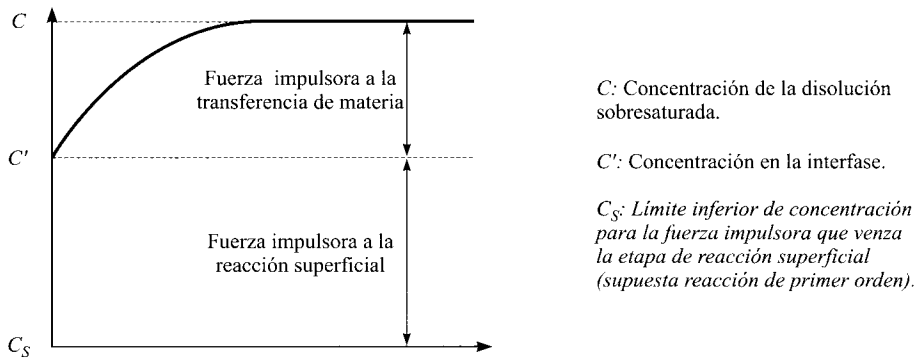


Figura 23.10. Representación esquemática de las fuerzas impulsoras para la transferencia de materia $(C - C')$ y para la reacción superficial $(C' - C_S)$.

23.7.1. Velocidad de crecimiento de cristales

Si m, es la masa de soluto cristalizada en el tiempo t, el caudal de materia transferido para la formación del cristal podrá expresarse como sigue:

$$\frac{dm}{dt} = k_L A(C - C') = k_S A(C' - C_S) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad \frac{dm}{dt} = \frac{C - C'}{\frac{1}{k_L A}} = \frac{C' - C_S}{\frac{1}{k_S A}} = \frac{A(C - C_S)}{\frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_S}} = KA(C - C_S) \qquad [23.17]$$

donde:

k_L = Coeficiente de transferencia de materia del lado del líquido.

k_S = Coeficiente de transferencia de materia para la fuerza impulsora que venza la resistencia a la reacción superficial (supuesta de primer orden).

K = Coeficiente global de transferencia de materia para la superficie sobre la que se deposita la materia transportada.

En general, la velocidad de crecimiento depende principalmente de la temperatura si controla la reacción superficial y del grado de agitación si la etapa controlante es la de transferencia de soluto.

Solo en este último caso podría predecirse teóricamente la velocidad de crecimiento de cristales, por disponerse de correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de materia k_L.

Si controla la reacción superficial, son tanto los factores en juego que no será posible predicción teórica alguna, debiendo recurrirse a la experimentación en las condiciones deseadas para obtener los datos de diseño necesarios.

23.7.2. Ley del Δl para el crecimiento de los cristales

Se ha demostrado que todos los cristales geométricamente similares de un mismo material en una misma solución crecen a la misma velocidad.

El crecimiento se mide como el aumento de longitud Δl, en mm, de la dimensión lineal del cristal. Este aumento se refiere a las distancias equivalentes desde un punto de vista geométrico de todos los cristales.

El aumento es independiente del tamaño inicial de los cristales originales, siempre y cuando todos ellos estén sujetos a las mismas condiciones de medio circundante.

Matemáticamente equivale a:

$$\frac{\Delta l}{\Delta t} = G \qquad [23.18]$$

donde:

Δt = Es el tiempo en horas, h.

G = Velocidad de crecimiento, constante, en mm/h.

De esta forma, si:

D_1 = Es la dimensión lineal de cierto cristal al tiempo t_1.

D_2 = Es la dimensión lineal de cierto cristal al tiempo t_2.

Se tiene:

$$\Delta l = D_2 - D_1 = G(t_2 - t_1)$$

El crecimiento total $D_2 - D_1$, o Δl, es el mismo para todos los cristales.

La ley Δl falla cuando los cristales reciben tratamientos diferentes basados en el tamaño.

Se ha comprobado para muchos materiales, en especial cuando los cristales son inferiores a 500 mallas (0,3 mm).

23.8. Distribución de tamaños de cristales

La distribución de tamaños de cristales se mide con una serie de tamices estándar. El tamaño del cristal se toma como el valor medio de las aperturas (luz) de los tamices sucesivos en tamaño, es decir por el que pasan y en el que se retienen los cristales. Se tabula el % acumulado frente a la apertura del tamiz bien sea desde el mayor tamaño o desde el menor tamaño, así como también la fracción en peso retenida (%) frente a la apertura del tamiz.

Los datos de distribución de tamaños típica se da en la Figura 23.11.

Dos números se usan para caracterizar la distribución de tamaños:

— La apertura media, *MA* o d_{50}, es la apertura del tamiz a través de la cual pasa el 50% del material.

— El coeficiente de variación *CV*, que se define por la ecuación:

$$CV = \frac{d_{16} - d_{84}}{2d_{50}} 100 \qquad [23.19]$$

donde:

d_{16} = Apertura del tamiz a través del cual pasa el 16% del material.

d_{84} = Apertura del tamiz a través del cual pasa el 84% del material.

El origen de este concepto de coeficiente de variación está en que la fracción de área a la total, bajo la curva de distribución normalizada entre los puntos 16 y 84%, es doble de la desviación estándar.

A menor valor de CV, mayor uniformidad en los tamaños de los cristales.

Teniendo en cuenta la ley Δl de crecimiento de los cristales, la relación R entre las masas relativas de las distribuciones de tamaños final y original se da en términos de Δl mediante la ecuación:

$$R = \frac{\sum_i W_i(l_{0i} + \Delta l)^3}{\sum_i W_i l_{0i}^3} 100 \qquad [23.20]$$

donde:

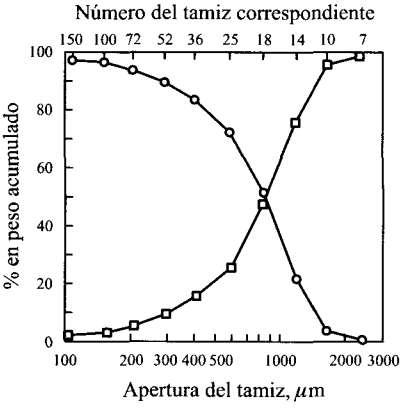
R = Es especificado.

Δl = Se encuentra por tanteo y después se evalúa la distribución de tamaños.

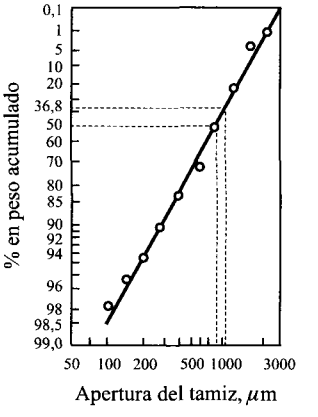
W_i = Fracción en peso para cada longitud del cristal l_{0i}.

Número tamiz	Apertura tamiz μm	% Peso retenido	% Peso acumulado desde arriba	% Peso acumulado desde abajo
7	2360	1-2	1-2	98-8
10	1700	2-0	4-1	95-9
14	1180	18-8	22-9	77-1
18	850	28-8	51-7	48-3
25	600	22-0	73-7	26-3
36	425	11-1	84-8	15-2
52	300	6-0	90-8	9-2
72	212	3-9	94-7	5-3
100	150	1-8	96-5	3-5
150	106	1-3	97-8	2-2
>150	–	2-2	–	–

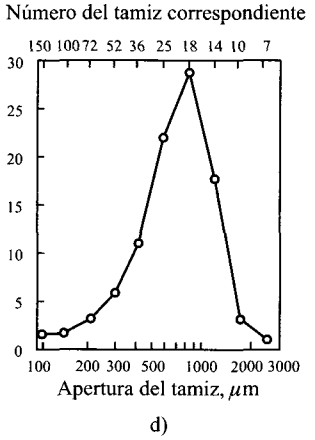
a)



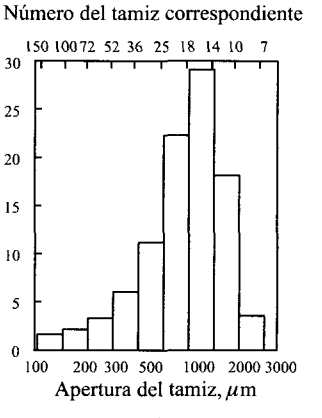
b)



c)



d)



e)

Figura 23.11. Distribución de tamaños de cristales: a) Tabla de datos; b) % en peso acumulado retenido o pasado, frente a la apertura del tamiz; c) Representación doble logarítmica del % en peso acumulado desde arriba; con $d_{50\%}$ = 850; d) % en peso retenido frente a apertura del tamiz, μm; e) % en peso retenido frente a apertura del tamiz.

23.9. Cristalizador tipo tanque agitado ideal

En la Figura 23.12, se representa de forma esquematizada un cristalizador tipo tanque agitado ideal de mezcla completa. La disolución o fundido con caudal volumétrico Q, con número de cristales por unidad de volumen, nulo, penetra en el cristalizador de volumen V_C, donde se produce la cristalización. La corriente saliente del cristalizador o magma, tiene un caudal volumétrico Q, y porta un número de cristales por unidad de volumen, n.

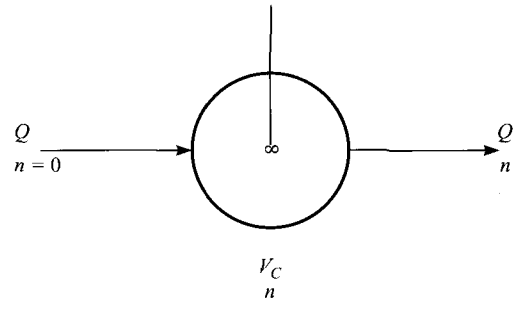


Figura 23.12. Representación esquemática de un cristalizador tipo tanque agitado de mezcla completa.

La nomenclatura a utilizar será la siguiente:

Q = Caudal volumétrico.
V_C = Volumen retenido en el cristalizador.
n = Número de cristales/(1 volumen)(1 longitud).
L = Longitud del cristal.
G = Velocidad de crecimiento del cristal (lineal).
t = Tiempo.
$\bar{t} = V_C/Q$ = Tiempo medio de residencia.
$x = L/G\bar{t}$ = Tiempo reducido o adimensional = $t/\bar{t}$.
ϕ_m = Distribución másica acumulada.
n^o = Concentración de núcleos de lado cero, también llamado densidad de población de tamaño cero.
B^o = Velocidad de nucleación.
a_V = Factor de forma de volumen = Volumen del cristal/(longitud)^3 = $\pi/6$ para esferas = 1 para cubos.

Considerándose el caso en que el alimento no contiene núcleos (es solo disolución sobresaturada) pero que los núcleos se generan dentro del tanque.

Un balance de población de cristales, n, (de n.º de cristales por unidad de volumen y unidad de longitud) viene dado por:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Caudal de cristales}\\ \text{entrantes}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{Caudal de cristales}\\ \text{generados}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Caudal de cristales}\\ \text{salientes}\end{matrix}\right\}$$

$$\therefore \quad Q_n = V_C \frac{dn}{dt} \qquad [23.21]$$

Como
$$G = \frac{dl}{dt} \qquad [23.22]$$

$$\frac{dn}{n} = Q\frac{dt}{V_C} = Q\frac{dl/G}{V_C} = \frac{dl}{\frac{V_C}{Q}G} = \frac{dl}{\bar{t}G} = dx \qquad [23.23]$$

Téngase en cuenta que:

$$x = \frac{l}{\bar{t}G} \quad \Rightarrow \quad dx = \frac{dl}{\bar{t}G} \qquad [23.24]$$

Por lo que se tendrá:

$$\therefore \quad \frac{dn}{n} = \frac{1}{G\bar{t}}\, dl \rightarrow \int_0^n \frac{dn}{n} = \frac{1}{G\bar{t}} \int_0^l dl \quad \therefore \qquad [23.25]$$

$$\therefore \quad n = n^o e^{(-l/G\bar{t})} = n^o e^{(-x)} \qquad [23.26]$$

donde: $n^o = \lim_{l \to 0} \frac{dn}{dl}$, es la concentración de cristales de longitud cero (n.º de cristales/(1 volumen)(longitud cero)), o lo que es lo mismo, la concentración de núcleos, o también la densidad de población de tamaño cero.

La velocidad de nucleación, B^o se puede expresar como sigue:

$$B^o = \lim_{l \to 0} \frac{dn}{dt} = \lim_{l \to 0} \left[\left(\frac{dl}{dt} \right) \left(\frac{dn}{dl} \right) \right] = G \lim_{l \to 0} \frac{dn}{dt} = Gn^o \qquad [23.27]$$

El número de cristales por unidad de volumen, n_C, vendrá dado por la siguiente expresión:

$$n_C = \int_p^\infty n\, dl = \int_0^\infty n^o e^{(-l/G\bar{t})}\, dl = n^o = G\bar{t} \qquad [23.28]$$

La masa total de cristales por unidad de volumen, será:

$$m_C = \int_0^\infty mn\, dl = \int_0^\infty (a_v \rho_C l^3)(n^o e^{(-l/G\bar{t})})\, dl = 6a_v \rho_C n^o (G\bar{t})^4 \qquad [23.29]$$

donde:

m = Masa del cristal por unidad de volumen, para un factor de forma a_v.

a_v = Factor de forma volumétrico.

ρ_C = Densidad del cristal.

El número de cristales por unidad de masa, n_C/m_C, tomará la forma siguiente:

$$\frac{n_C}{m_C} = \frac{n^o G\bar{t}}{6a_v \rho_C n^o (G\bar{t})^4} = \frac{1}{6a_v \rho_C (G\bar{t})^3}$$

La masa de cristales por unidad de volumen, m_l, con longitud menor que l, o con tiempo de residencia menor que x, podrá expresarse de la forma siguiente:

$$m_l = \int_0^l mn\,dl = \int_0^l (a_v\rho_C l^3)(n^o e^{(-l/G\bar{t})})\,dl = a_v\rho_C n^o (G\bar{t})^4 \int_0^x x^3 e^{-x}\,dx \qquad [23.31]$$

El valor de la integral puede darse como sigue:

$$\int_0^x x^3 e^{-x}\,dx \cong 6\left[1 - e^x\left(1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6}\right)\right] \qquad [23.32]$$

Expresión que tiene un valor máximo para $x = 3$, y la correspondiente longitud, se denomina «longitud predominante», l_{pr}:

$$l_{pr} = 3G\bar{t} \qquad [23.33]$$

La distribución másica acumulada será:

$$\Phi_m = \frac{m_l}{m_C} = \frac{a_v\rho_C(G\bar{t})^4\ n^o\left\{6\left[1 - e^{-x}\left(1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6}\right)\right]\right\}}{6a_v\rho_c n^o(G\bar{t})^4} =$$

$$= 1 - e^{-x}\left(1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6}\right) \qquad [23.34]$$

y la distribución másica diferencial será:

$$\frac{d\Phi_m}{dx} = \frac{x^3 e^{-x}}{6} \qquad [23.35]$$

que tiene el valor máximo de 0,224 para $x = 3$.

La velocidad de nucleación debe ser tal que pueda generar un núcleo para cada cristal presente en el producto.

Si M', es el caudal másico total de producción de cristales, la velocidad de nucleación puede ser expresada como sigue:

$$B^o = \frac{M'}{\frac{n_C}{m_C}} = \frac{M'}{6a_v\rho_C(G\bar{t})^3} = \frac{1{,}5M'}{a_v\rho_C l_{pr}^3} \qquad [23.36]$$

23.10. Tanques agitados en serie

En la Figura 23.13 se representa de forma esquematizada una cascada de tanques agitados ideales en serie. El alimento con caudal volumétrico Q y sin cristales, $n = 0$, penetra en el primer tanque donde se produce en principio una generación de núcleos, saliendo una corriente de magma que penetra en el segundo cristalizador, donde se da la transferencia de materia para el crecimiento de los cristales producidos, y así sucesivamente hasta el tanque k, de donde sale la corriente producto de caudal Q y número de cristales n.

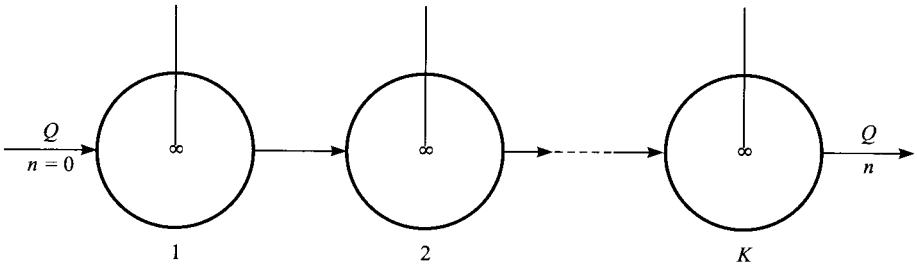


Figura 23.13. Representación esquemática de una cascada de tanques agitados en serie.

La operación en tanques en serie producirá una distribución de tamaños más estrecha. Las ecuaciones fueron desarrolladas por Nyvlt (1971) para dos casos principales. Cuando solamente hay generación de núcleos en la primera etapa, las distribuciones acumulativa y diferencial para la etapa k, será:

$$\Phi_m = 1 - e^{-kx} \sum_{j=0}^{k+2} \frac{n^j x^j}{j!} \qquad [23.37]$$

$$\frac{d\Phi_m}{dx} = \frac{k(kx)^{k+2}}{(k+2)!} e^{-kx} \qquad [23.38]$$

La distribuciones se representan en la Figura 23.14 para varios valores del número de etapas.

El máximo de la distribución diferencial se da al valor: $x_{máx} = 1 + \frac{2}{k}$ y los valores de estos máximos vienen dados por la expresión:

$$\left(\frac{d\Phi_m}{dx}\right)_{máx} = \frac{k^{k+3}(1 + 2/k)^{k+2}}{(k+2)!} e^{-(k+2)} \qquad [23.39]$$

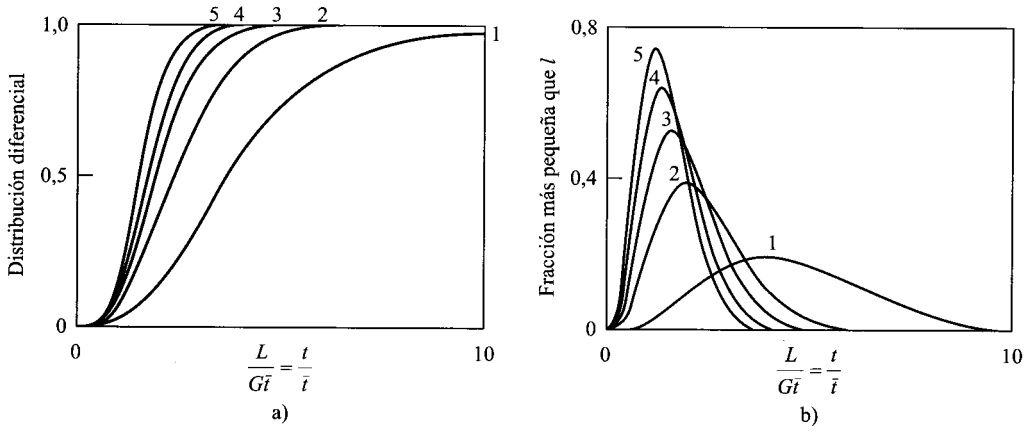


Figura 23.14. Distribución de tamaños de cristales desde un tanque agitado estándar y desde una serie de tanques con generación de nucleación sólo en el primer tanque. a) Distribuciones acumulativas; b) Distribuciones diferenciales.

A continuación se dan algunos valores numéricos:

k	1	2	3	4	5	10
$x_{máx}$	3	2	1,67	1,5	1,4	1,2
$(d\Phi_m/dx)_{máx}$	0,224	0,391	0,526	0,643	0,745	1,144

Nyvlt (1971) también desarrolló ecuaciones para cristalizadores en serie en los que los núcleos se forman a la misma velocidad en todas las etapas.

Para el caso particular de dos etapas, la distribución acumulativa viene dada por la siguiente expresión:

$$\Phi_m = 1 - 0{,}5e^{-x}\left(1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6}\right) - 0{,}5e^{-2x}\left[1 + 2x + 2x^2 + \frac{4}{3}x^3 + \frac{2}{3}x^4\right] \quad [23.40]$$

En la Figura 23.15 aparece una comparación de cristalizadores de dos etapas con nucleación en la primera etapa solamente y con nucleación en ambas etapas.

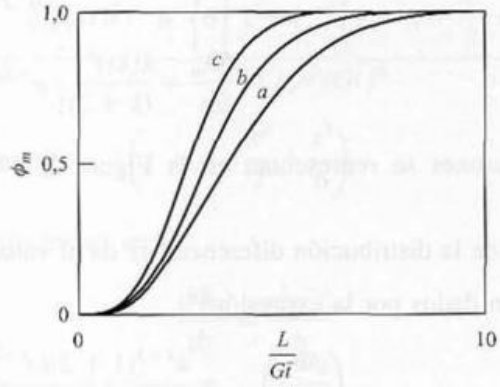


Figura 23.15. Distribución de medidas acumuladas en tanques agitados continuos. a) Un tanque. b) Dos tanques en series, nucleación en ambos. c) Dos tanques en serie, nucleación solo en el primero.

La uniformidad de tamaños de cristales no es tan buena cuando la nucleación se da en cada etapa. La diferencia es especialmente pronunciada a mayor número de etapas.

Como sucede para los reactores químicos, la operación en serie requiere menos tiempo de residencia que para la misma en un único tanque.

Para la misma relación l/G, los tiempos de cristalización relativos de k, etapas y una etapa para alcanzar los picos, se dan por la expresión:

$$\frac{\bar{t}_k}{t_1} = (1 + k/2)/3 \quad [23.41]$$

para $k = 5$; $\frac{\bar{t}_s}{t_1} = 0{,}4$.

Es decir, no solo se acorta el tiempo sino que la distribución de tamaños se estrecha. Lo que permanece es cómo mantener una nucleación sustancial en la 1.ª etapa. Esto se podría lograr mediante siembra en la 1.ª etapa y luego operando a una sobresaturación tan baja que la nucleación espontánea se retarde eficazmente a través de la batería de tanques.

23.11. Ejemplos

EJEMPLO 23.1.

Se dispone del diagrama de fases para el sistema sulfato de magnesio y agua (Figura 1). Considérense los siguientes casos:

a) Evaporación de una solución de SO_4Mg a 30 °C.

b) Enfriamiento de una solución de SO_4Mg7H_2O al 6%.

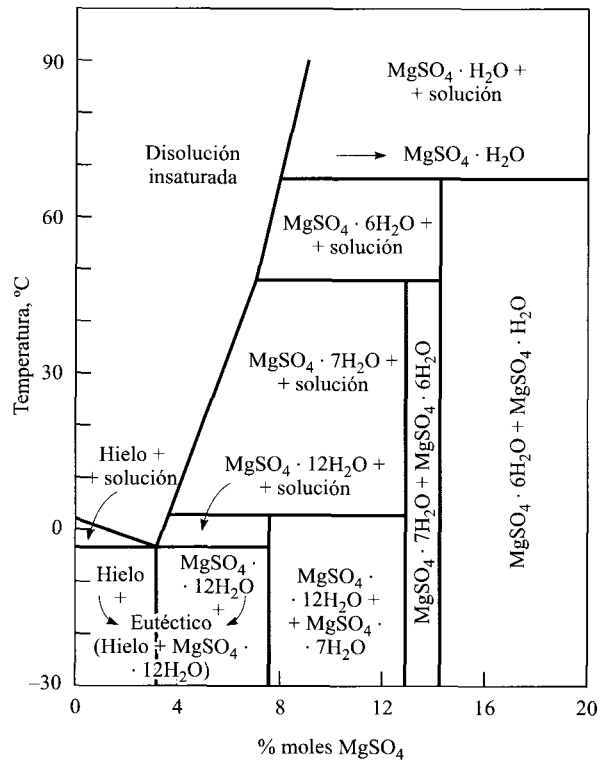


Figura 1. Sistema sulfato de magnesio y de agua. El heptahidrato pasa a monohidrato a 150 °C y a sal anhídra a 200 °C.

Se dispone del diagrama de fases para el sistema piridina y formamida (Figura 2):

c) Considérese la recuperación de la piridina para el caso de partida de un fundido con 80% de piridina y 20% de formamida.

d) Considérese la recuperación de la formamida para el caso c).

Se dispone del diagrama de fases para el sistema β − metilnaftaleno y β − cloronaftaleno (Figura 3):

e) Considérese la temperatura constante de 50 °C.

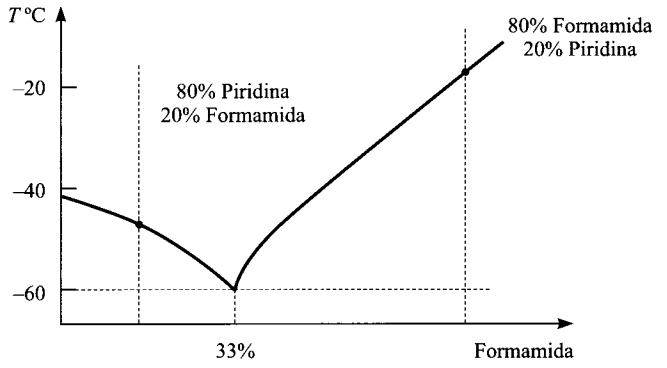


Figura 2. Diagrama de fases para el sistema piridina-formamida.

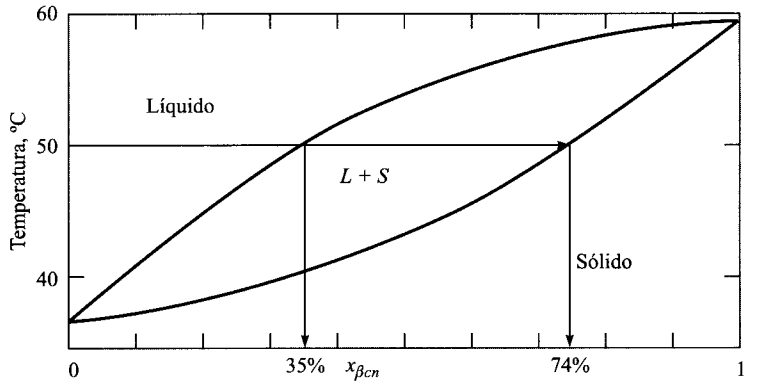
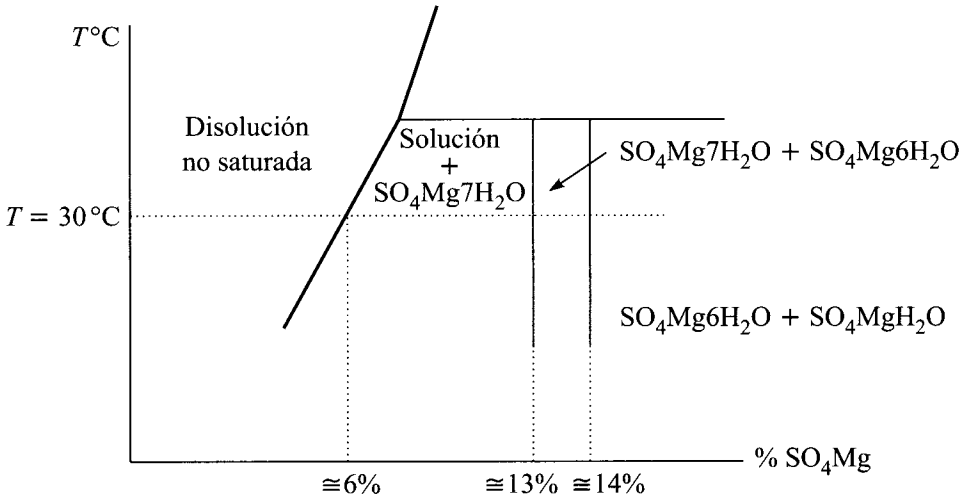


Figura 3. Diagrama de fases para el sistema β-Naftaleno–β-Cloronaftaleno.

Solución:

a) Evaporación de una solución de SO_4Mg a 30 °C:

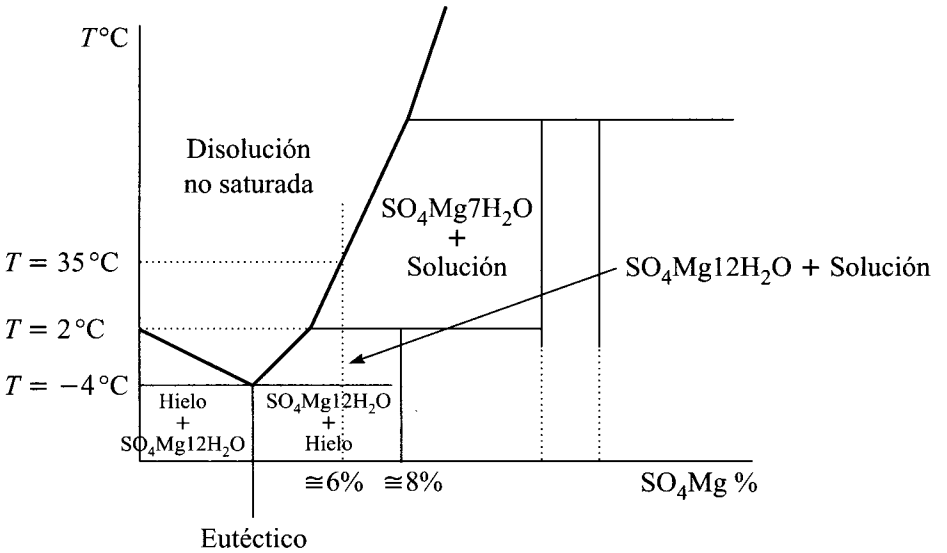


Al separarse el agua, la composición se mueve por una horizontal. Cuando la concentración de la sal alcanza $\cong 6\%$, comienza la precipitación del $MgSO_47H_2O$, y termina $\cong 13\%$.

Entre 13% y 14%, el precipitado es una mezcla de sólido $MgSO_47H_2O$ y sólido $MgSO_46H_2O$.

Más allá del 14%, la mezcla consta de mezclas de sólidos $MgSO_46H_2O$ y $MgSO_4H_2O$, en proporciones determinadas por la cantidad de agua presente.

b) Enfriamiento de una solución de $MgSO_47H_2O$ al 6%:



Empieza la precipitación del $MgSO_47H_2O$ a $\cong 35\,^{\circ}C$.

En $\cong 2\,^{\circ}C$, la mezcla consiste de sólido $MgSO_412H_2O$ y solución no saturada. Debajo de $-4\,^{\circ}C$, existe solidificación completa.

El producto es una mezcla de:

$MgSO_412H_2O$ puro y mezcla eutéctica: cristales de hielo y $MgSO_412H_2O$.

c) Recuperación de piridina:

— Eutéctico: 33% formamida y 67% piridina.
— Solución: 80% piridina; 20% formamida.

$$\left\{\begin{matrix}\text{Máxima recuperación}\\ \text{de piridina pura}\end{matrix}\right\} : \frac{0{,}8 - 0{,}67}{1 - 0{,}67} = 0{,}39 \quad \therefore \quad 39\%$$

d) Recuperación de formamida:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Máxima recuperación}\\ \text{de formamida}\end{matrix}\right\} : \frac{0{,}8 - 0{,}33}{1 - 0{,}33} = 0{,}7 \quad \therefore \quad 70\%$$

e) β-Metilnaftaleno y β-Cloronaftaleno.

— A 50 °C:

La fase líquida contiene 35% de β-Cloronaftaleno y la fase sólida contiene 74% de β-Cloronaftaleno.

EJEMPLO 23.2.

Una disolución saturada que contiene 1500 kg de ClK a 360 °K se enfría en un depósito abierto a 290 °K. Si la densidad relativa de la disolución es 1,2 y la solubilidad del ClK es de 53,55 por 100 partes de agua a 360 °K y de 34,5 a 290 °K. Calcúlese:

a) La capacidad del tanque requerida.

b) El peso de cristales obtenidos, despreciándose las pérdidas de agua por evaporación.

Solución:

Suponiendo datos de solubilidad en peso, a 360 °K se disolverán 1500 kg de ClK en $1500 \times 100/53{,}55 = 2801$ kg de agua.

Masa total a la disolución: $1500 + 2801 = 4301$ kg.

Densidad de la disolución: $1{,}2 \cdot 10^3 = 1200$ kg/m^3.

Capacidad del tanque: $\dfrac{4301}{1200} \dfrac{\text{kg}}{\text{kg/m}^3} = 3{,}58$ m^2.

A 290 °K, la masa de ClK disuelta en 2801 kg de agua:

$$\frac{2801}{100} 34{,}5 = 966 \text{ kg}$$

Por consiguiente, la masa de cristales obtenida de la solución: $1500 - 966 = 534$ kg.

EJEMPLO 23.3.

10^3 kg de una disolución saturada a 40 °C de SO_4Na_2 en agua se enfrían hasta 10 °C. Calcular:

a) El peso de cristales separados en la operación.

b) El rendimiento de cristalización.

Datos:

La solubilidad del SO_4Na_2, en molg de SO_4Na_2 por 1000 g de agua, es la que sigue:

$SO_4Na_210H_2O$

Temperatura (°C)	0	10	20	25	30	32,28
Solubilidad	0,342	0,66	1,33	1,96	2,88	3,50

SO_4Na_2

Temperatura (°C)	32,38	35	40	45	60
Solubilidad	3,50	3,45	3,40	3,28	3,19

Solución:

Peso molecular del SO_4Na_2: 142.
10^3 kg de disolución saturada a 40 °C contiene:

$$(3{,}40)(142) = 483 \text{ g de } SO_4Na_2/1000 \text{ g de } H_2O \rightarrow \frac{483}{1000 + 483} = 32{,}6\%$$

$$(0{,}326)(1000) = 326 \text{ kg de } SO_4Na_2$$

La disolución saturada a 10 °C contiene en 1000 g de agua:

$$(0{,}66)(142) = 93{,}7 \text{ g de } SO_4Na_2/1000 \text{ g } H_2O \quad \therefore \quad \frac{93{,}7}{1000 + 93{,}7}\,100 = 8{,}56\%$$

A 10 °C precipita el decahidrato ($SO_4Na_210H_2O$).
Peso molecular $SO_4Na_210H_2O$: 322.
Con un porcentaje de sal anhidra: $\frac{142}{322}\,100 = 44{,}1\%$.

a) Peso de cristales W^C:

Balance de materia referido a la sal anhidra:

$$\left\{\begin{matrix}SO_4Na_2\\ \text{inicial}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}SO_4Na_2 \text{ en aguas}\\ \text{madres}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}SO_4Na_2 \text{ en el decahidrato}\\ \text{formado}\end{matrix}\right\}$$

$$326 = (1000 - W^C)0{,}0856 + 0{,}441W^C \quad \therefore \quad W^C = 675 \text{ kg } SO_4Na_210H_20$$

b) Peso de SO_4Na_2 depositado: (0,441)(675) = 298 kg.

Rendimiento de cristalización: $\frac{298}{326}\,100 = 91\%$

EJEMPLO 23.4.

Rendimiento de un proceso de cristalización.

10 000 kg de una disolución salina que tiene 30% en peso de CO_3Na_2, se enfría a 293 °K (20 °C).

La sal cristaliza como decahidrato.

¿Cuál será la cantidad de cristales de $CO_3Na_210H_2O$, si la solubilidad es 21,5 kg de CO_3Na_2 anhidro/100 kg de agua total?

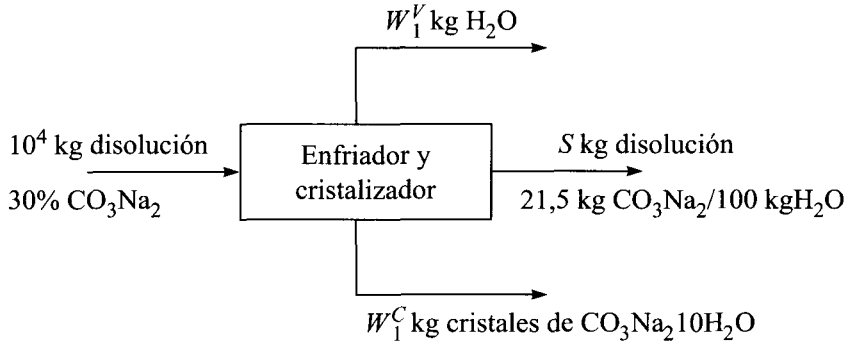
Procédase a los cálculos para los siguientes casos:

a) Supóngase que no se evapora agua.

b) Supóngase que el 3% del peso total de la disolución se pierde por evaporación del agua durante el enfriamiento.

Datos y notas:

— Pesos moleculares: CO_3Na_2: 106,0; $10H_2O$: 180,2 y $CO_3Na_2 10H_2O$: 286,2.
— Diagrama de flujo para el proceso de cristalización:



Solución:

Efectuando un balance de materia para el agua, suponiendo nula evaporación: $W_1^V = 0$:

$$(0{,}70)(10^4) = \frac{100}{100 + 21{,}5} S + \frac{W_1^C}{286{,}2} 180{,}2 + 0 \tag{1}$$

Nota:

$\frac{180{,}2}{286{,}2}$ fracción en peso del agua en los cristales.

Análogamente un balance de materia para el CO_3Na_2:

$$(0{,}30)(10^4) = \frac{21{,}5}{100 + 21{,}5} S + \frac{W_1^C}{286{,}2} 106{,}0 + 0 \tag{2}$$

Resolviendo (1) y (2): $W_1^C = 6370$ kg de $CO_3Na_2 10H_2O$; y $S = 3630$ kg de disolución.
Para el apartado b): $W_1^V = (0{,}03)(10\,000) = 300$ kg H_2O.
Balance de materia para el agua:

$$(0{,}70)(10^4) = \frac{100}{100 + 21{,}5} S + \frac{W_1^C}{286{,}2} 180{,}2 + 300 \tag{3}$$

Resolviendo (2) y (3): $W_1^C = 6630$ kg de cristales de $CO_3Na_2 10H_2O$; y $S = 3070$ kg de disolución.

EJEMPLO 23.5.

Balance de calor en una cristalización.

Una disolución de alimentación de 2268 kg a 327,6 °K (54,4 °C), conteniendo 48,2 kg de SO_4Mg/100 kg de agua total, se enfría a 293,2 °K (20 °C), para extraer cristales de SO_4Mg7H_2O.

La solubilidad de la sal es 35,5 kg de SO_4Mg/100 kg de agua total. La capacidad calorífica promedia de la disolución de alimentación puede suponerse igual a 2,93 KJ/(kg °K).

El calor de disolución a 291,2 °K (18 °C) es -54 KJ/kg de SO_4Mg7H_2O.

Calcúlese el rendimiento de cristales y determínese el calor total intercambiado q, suponiendo que no se vaporiza agua.

Pesos moleculares: SO_4Mg: 120,4; SO_4Mg7H_2O: 246,49 $7H_2O$: 126,09.

Solución:

Balance de materia de SO_4Mg:

$$(2268 \text{ kg disolución}) \frac{48{,}2 \text{ kg de } SO_4Mg}{48{,}2 \text{ kg de } SO_4Mg + 100 \text{ kg agua total}} =$$

$$= (S \text{ kg de disolución saturada}) \frac{35{,}5 \text{ kg de } SO_4Mg}{35{,}5 \text{ kg de } SO_4Mg + 100 \text{ kg de agua total}} +$$

$$+ \frac{W_1^C}{M_{SO_4Mg7H_2O}} M_{SO_4Mg} + 0$$

Balance de materia de H_2O:

$$(2268 \text{ kg disolución}) \frac{100 \text{ kg de } H_2O \text{ total}}{48{,}2 \text{ kg de } SO_4Mg + 100 \text{ kg agua total}} =$$

$$= (S \text{ kg de disolución saturada}) \frac{100 \text{ kg de } H_2O \text{ total}}{35{,}5 \text{ kg de } SO_4Mg + 100 \text{ kg de agua total}} +$$

$$+ \frac{W_1^C}{M_{SO_4Mg7H_2O}} M_{H_2O}$$

Resolviendo: $W_1^C = 616{,}9$ kg de cristales de $CO_3Na_210H_2O$ y $S = 1651{,}1$ kg de disolución saturada.

Balance de entalpía. Temperatura de referencia: 293,2 K (20 °C).

La entalpía de alimentación:

$$H_0 = (2268 \text{ kg disolvente})(2{,}93 \text{ KJ/kg °K})(327{,}6 - 293{,}2) = 228\,600 \text{ KJ}$$

El calor de disolución es: $-54{,}0$ KJ/kg de cristales.

El calor de cristalización es:

$$-(-54{,}0) = 54{,}0 \text{ KJ/kg cristales } SO_4Mg7H_2O \quad \therefore \quad (54{,}0)(616{,}9) = 33\,312 \text{ KJ}$$

El calor total intercambiado:

$$q = 228\,600 + 33\,312 = 261\,912 \text{ KJ}$$

EJEMPLO 23.6.

Distribución de cristales producidos y masa de sustancia cristalizada.

El crecimiento lineal medio de los cristales de siembra en una operación industrial es de 0,009 cm. El análisis granulométrico acumulativo de la siembra se da en la tabla siguiente:

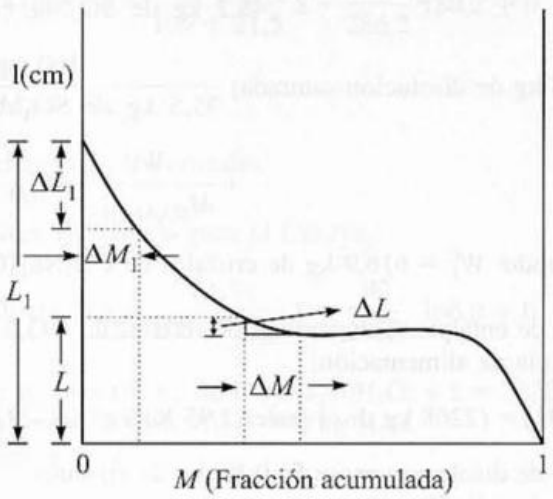
Análisis granulométrico de la siembra

Mallas			Fracción diferencial	Fracción acumulada
mm	mm	D(mm)		
−14(1,168)	+ 20(0,833)	1,0025	0,028	0,028
−20(0,833)	+ 28(0,589)	0,711	0,176	0,204
−28(0,589)	+ 35(0,417)	0,503	0,293	0,497
−35(0,417)	+ 48(0,295)	0,356	0,336	0,833
−48(0,295)	+ 65(0,208)	0,2515	0,128	0,961
−65(0,208)			0,039	1,000
			1,000	

Hallar la distribución de los cristales producidos y la masa de sustancia que ha cristalizado.

Solución:

Se representa gráficamente: l (cm) frente a M (Fracción acumulada).



Sea M_i la masa inicial de un cristal de siembra y M_f la que alcanza después del proceso de cristalización. Como la relación de masa a volumen es constante, por ser los cristales geométricamente semejantes y de igual densidad, se podrá escribir:

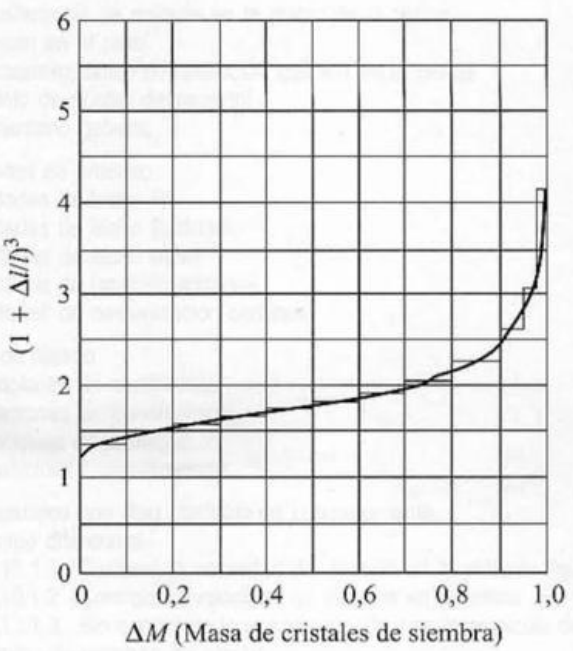
$$\frac{dM_i}{l^3} = \frac{dM_F}{(l + \Delta l)^3} \quad \therefore \quad dM_F = \frac{(l + \Delta l)^3}{l^3}\, dM_i$$

integrando:

$$M_F = \int_0^1 \left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right)^3 dM$$

Para calcular la integral operamos de la manera siguiente: calculamos los valores de $(1 + \Delta l/l)^3$ y los ponemos en función de las correspondientes fracciones de masa, representando gráficamente.

ΔM	$\left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right)^3$	Superficie de cada rectángulo de la figura
(0,1 − 0,0)	1,36	(0,1)(1,36) = 0,136
(0,2 − 0,1)	1,49	(0,1)(1,49) = 0,149
(0,3 − 0,2)	1,58	(0,1)(1,58) = 0,158
(0,4 − 0,3)	1,66	(0,1)(1,66) = 0,166
(0,5 − 0,4)	1,75	(0,1)(1,75) = 0,175
(0,6 − 0,5)	1,84	(0,1)(1,84) = 0,184
(0,7 − 0,6)	1,94	(0,1)(1,94) = 0,194
(0,8 − 0,7)	2,07	(0,1)(2,07) = 0,207
(0,9 − 0,8)	2,28	(0,1)(2,28) = 0,228
(0,95 − 0,9)	2,62	(0,05)(2,62) = 0,131
(0,98 − 0,95)	3,04	(0,03)(3,04) = 0,091
(0,1 − 0,98)	4,15	(0,02)(4,15) = 0,083
		1,902



El valor de la integral será:

$$M_F = \int_0^1 \left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right)^3 dM = 1{,}902$$

M_F = Masa final de cristales.

24 Intercambio iónico

24.1. Intercambio iónico

24.2. Aplicaciones específicas
- 24.2.1. Ablandamiento de aguas
- 24.2.2. Desmineralización
- 24.2.3. Recuperación de metales
- 24.2.4. Modulado de proceso
- 24.2.5. Purificación

24.3. Materiales de intercambio iónico
- 24.3.1. Formas de las resinas

24.4. Fundamentos

24.5. Equilibrio sistemas binarios
- 24.5.1. Intercambio de iones de igual valencia
- 24.5.2. Intercambio de iones monovalentes y divalentes
- 24.5.3. Resinas de intercambio aniónico
- 24.5.4. Relaciones de equilibrio empíricas

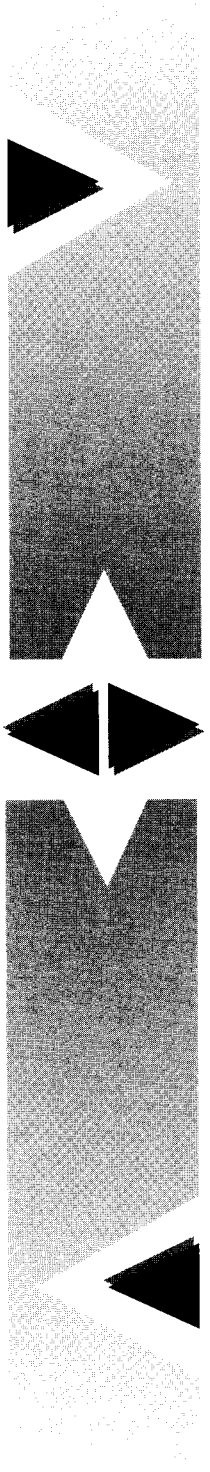
24.6. Equilibrio para sistemas multicomponentes

24.7. Cinética de intercambio iónico
- 24.7.1. Transferencia de materia en la disolución
- 24.7.2. Transferencia de materia en la matriz de la resina
- 24.7.3. Difusión en el poro
- 24.7.4. Intercambio iónico con reacción química en la resina
- 24.7.5. Modelo de núcleo decreciente
- 24.7.6. Comentario general

24.8. Configuraciones de proceso
- 24.8.1. Unidades de lecho fijo
- 24.8.2. Unidades de lecho fluidizado
- 24.8.3. Unidades de lecho móvil
- 24.8.4. Unidades de tanques agitados
- 24.8.5. Unidades de desionización continua

24.9. Ecuaciones de diseño
- 24.9.1. Ecuaciones de continuidad
- 24.9.2. Ecuaciones de transferencia
- 24.9.3. Relaciones de equilibrio
- 24.9.4. Suposiciones simplificativas

24.10. Diseño de aparatos con flujo continuo en contracorriente
- 24.10.1. Equipo diferencial
  - 24.10.1.1. Controla la velocidad de difusión en la película líquida. No hay mezcla axial
  - 24.10.1.2. Controla la velocidad de difusión en la resina. No hay mezcla axial
  - 24.10.1.3. Sin control en la película líquida y en la partícula de resina. No hay mezcla axial
- 24.10.2. Equipo de cascada de etapas



24.11. Contacto discontinuo
- 24.11.1. Difusión en la película líquida con intercambio binario de iones de igual carga
- 24.11.2. Difusión en la película líquida para intercambio binario de iones de distinta carga
- 24.11.3. Intercambio binario de iones de igual carga controlado por la difusión en la resina
- 24.11.4. Comparación de tiempos medios
- 24.11.5. Intercambio binario de iones de diferente carga controlado por la difusión en la resina
- 24.11.6. Intercambio binario sin control por parte de la película líquida o de la partícula de resina
- 24.11.7. Modelo de núcleo decreciente
- 24.11.8. Procesos de neutralización

24.12. Equipamiento

24.13. Problemas y averías comunes

24.14. Economía

24.15. Ejemplos

24.1. Intercambio iónico

Separación de uno o algunos de los iones de una disolución líquida mediante un sólido con capacidad de intercambio de ciertos iones con aquellos.

Es un proceso eficaz para:

— Convertir electrolitos no deseados en otros menos ofensivos.
— Recuperar materiales valiosos de corrientes de procesos.
— Separar materiales tóxicos de corrientes residuales antes de disposición.
— Etcétera.

24.2. Aplicaciones específicas

Destacamos entre otras las siguientes:

— Ablandamiento de aguas.
— Desmineralización.
— Recuperación de metales preciosos o de más baja ley.
— Recuperación y purificación de metales de las disoluciones en hidrometalurgia.
— Modulado de proceso.
— Etcétera.

En la Tabla 24.1 se resumen los distintos procesos, materiales intercambiados y propósitos a consegir en el intercambio iónico.

TABLA 24.1. Procesos, materiales intercambiados y propósitos a conseguir en el intercambio iónico

Proceso	Material intercambiado	Propósito
Tratamiento de agua	Iones calcio	Separación
Dealquilación de agua	Dicarbonato	Separación
Baños de anodización de aluminio	Aluminio	Separación
Baños de recubrimiento	Metales	Recuperación
Residuos de rayón	Cobre	Recuperación
Glicerina	Cloruro de sodio	Separación
Manufactura de formaldehido	Ácido fórmico	Recuperación
Etilenglicol (del óxido)	Glicol	Catálisis
Caldos de fermentación	Estreptomicina, neomicina	Recuperación
Procesado de la toronja	Pectina	Recuperación
Ácido cítrico	Sales inorgánicas	Reparación

A continuación pasamos a considerar las mismas.

24.2.1. Ablandamiento de aguas

La primera y mayor aplicación del intercambio iónico fue para el ablandamiento de aguas por sustitución de sales en general y las divalentes del agua dura en particular por otras más tratables de sodio. Esta aplicación encontró uso en aguas de alimentación de calderas y lavanderías para minimizar la formación de incrustaciones en los ebullidores y las natas de jabón.

Los medios de intercambio iónico originales fueron las zeolitas naturales que tienen una estructura bien definida de cristal de aluminosilicato. Esta estructura es capaz de intercambiar ciertos cationes de su red cristalina por cationes de la disolución acuosa de forma muy parecida a las resinas de intercambio iónico modernas.

La regeneración del lecho se consigue con fuertes soluciones de salmuera de cloruro sódico.

Esta aplicación está todavía en uso en los Estados Unidos y se ha extendido para el tratamiento en casa de los suministros de agua.

Casi todas las resinas de intercambio iónico modernas son capaces de ablandar el agua.

24.2.2. Desmineralización

El término desmineralización ha venido a significar la separación de sales de las disoluciones mediante un intercambio por agua. Esto se consigue mediante el intercambio del catión por un protón y del anión por un ión hidroxilo. Se puede hacer utilizando un lecho mezclado de resinas de intercambio de cationes y de aniones, o mediante el paso sucesivo del alimento a través de lechos de intercambio de cationes y de aniones.

Las aplicaciones van desde la preparación de agua ultrapura como una reserva de alimentación, al tratamiento de efluentes y aguas residuales antes de su disposición. Otro uso, en aumento, es para el tratamiento del agua subterránea para la separación de trazas de metales tóxicos.

El agua ultrapura se utiliza para:

1) Alimento de calderas de alta presión.
2) Aplicaciones de manufactura electrónica.
3) Preparación de disoluciones de alta pureza en las industrias de manufactura de productos químicos, farmacéuticos y médicos.

En los efluentes, fin de proceso, la desmineralización se utiliza para separar materiales tóxicos de la corriente residual, de manera que pueda descargarse en forma segura, o bien para recuperar materiales valiosos para reciclarlos al proceso, o venderlos por su valor económico. Es de utilización particular en la recuperación de sales radiactivas de corrientes acuosas radiactivas, generadas en la industria nuclear.

24.2.3. Recuperación de metales

Tanto los metales preciosos como los de menor ley se pueden recuperar mediante intercambio iónico, de corrientes acuosas o de corrientes de procesos. Estos son los casos de tratamiento de residuales de las industrias fotográficas y de formación de metales.

Mas aún, el intercambio iónico se utiliza en el procesado de corrientes que contienen metales en la industria minera donde los reactivos acuosos se utilizan a veces para recuperar metales por hidrometalurgia.

Operaciones típicas de recuperación de metal utilizando el intercambio iónico son:

1) Recuperación de la plata a partir de disoluciones fotográficas.
2) Recuperación del cobre, níquel, cromo, platino, plata y oro de las aguas de lavado de revestimientos.
3) Recuperación o purificación de metales en hidrometalurgia.
4) Recuperación o purificación de metales uranio, torio y tierras raras de la industria nuclear.

La utilización del intercambio iónico en estas aplicaciones parece que está creciendo.

24.2.4. Modulado de proceso

El intercambio iónico se utiliza frecuentemente como etapa intermedia en procesos industriales, ya sea para mejorar el proceso global, o para mejorar la calidad del producto final.

Por ejemplo en la industria del azúcar, el intercambio iónico se utiliza para separar las sales de calcio y magnesio de los licores de azúcar al intercambiarlos por sodio, antes de la evaporación. Esto previene la formación de incrustaciones en los evaporadores. Además la desionización de la disolución de azúcar mejora el rendimiento. El color del producto final, azúcar, también se mejora mediante la utilización de resinas de intercambio iónico para decolorar la disolución de azúcar antes de la cristalización.

Otro ejemplo es el ajuste del pH en la preparación de varios alimentos. La función ácida o básica, se puede añadir o separar de la corriente de proceso para alterar el sabor del producto, pudiéndose controlar, de esta manera, la acidez de productos tales como jugos de frutas y de tomates.

Las resinas de intercambio iónico tienen utilidad incrementada como catalizadores debido a su fácil separación de los productos de la reacción catalizada. Por ejemplo, muchas reacciones convencionalmente catalizadas por ácidos son ahora catalizadas usando resinas de intercambio catiónico en la forma de ácido. Ejemplos típicos son las esterificaciones, isomerizaciones, reacciones de alcoholes con olefinas para formar éteres (como en la manufactura de metil-terbutil éter), hidratación de olefinas y deshidratación de alcoholes.

24.2.5. Purificación

La purificación de productos mediante intercambio iónico es de amplio espectro y es común en la manufactura de reactivos químicos, farmacéuticos, medicamentos y productos biológicos. Por ejemplo el glicol y otros disolventes usados pueden tener productos de corrosión, iónicos, que pueden ser separados por intercambio iónico. Los sistemas de agua de enfriamiento que contienen dicromatos como inhibidores de la corrosión pueden tener las sales de cromo separadas antes de disposición de las aguas, al vertedero o cloaca.

Los reactivos analíticos pueden tener impurezas iónicas que pueden separarse por intercambio iónico, incrementando así su pureza.

Finalmente en la manufactura de medicamentos y productos farmacéuticos, el intercambio iónico se utiliza para recuperar los ingredientes activos de los caldos de fermentación, o para separar productos deseables de subproductos indeseables.

Éstas han sido unas cuantas de las muchas aplicaciones del intercambio iónico para la purificación del producto.

24.3. Materiales de intercambio iónico

De acuerdo a como fueron apareciendo desde un punto de vista histórico tenemos:

— Minerales porosos naturales o sintéticos conteniendo sílice que podemos representar de forma genérica como sigue:

$$[Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4S_iO_2 2H \cdot {}_2O]$$

A modo de ejemplo, su actuacion podría expresarse mediante las dos ecuaciones estequiométricas siguientes:

$$Ca^{2+} + Na_2R \rightleftharpoons CaR + Na^+$$

$$CaR + 2ClNa \longrightarrow Na_2R + Cl_2Ca$$

— Carbones tratados con ácido sulfúrico fumante.

— Resinas sintéticas con grupos sulfónicos, carboxílicos o fenólicos, con ecuación estequiométrica de actuación, siguiente:

$$Na^+ + HR \rightleftharpoons NaR + H^+$$

— Análogamente para resinas sintéticas con grupos amínicos:

$$RNH_3OH + Cl^- \rightleftharpoons RNH_3Cl + OH^-$$

En esencia, tras el intercambio se llegaría a la siguiente ecuación estequiométrica de actuación:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

En la Figura 24.1 se da la micrografía electrónica de una alúmina comercial activada.

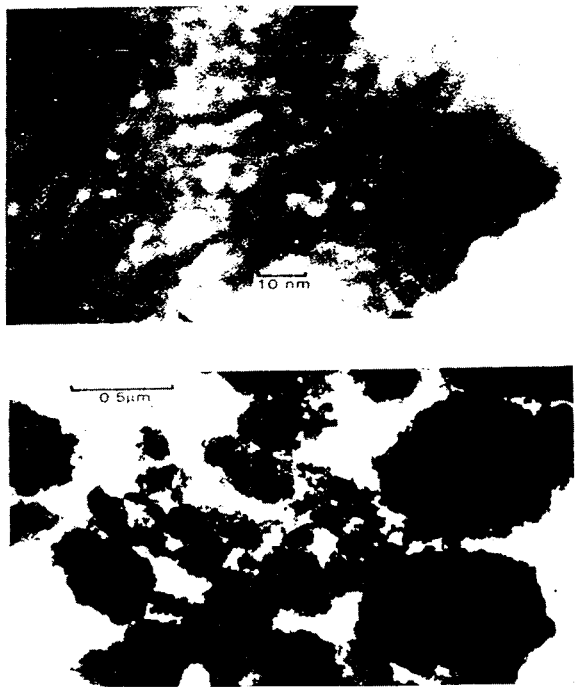


Figura 24.1. Micrografías electrónicas de una alúmina comercial activada.

En la Figura 24.2 se representa la unidad cúbico-octaédrica formada por tetraedros de SiO_4 y AlO_4.

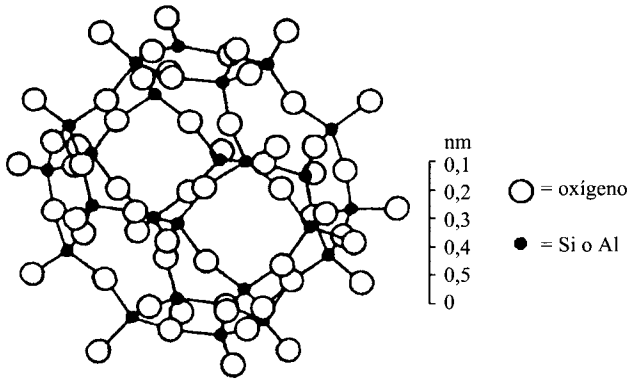


Figura 24.2. Unidad cúbico-octaédrica formada por tetraedros de SiO_4 y AlO_4.

En la Figura 24.3 se da la estructura de la resina catiónica.

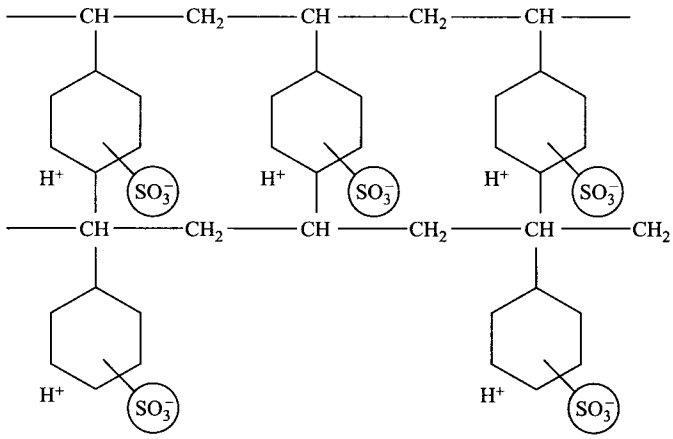


Figura 24.3. Estructura de la resina catiónica de enlaces cruzados poliestireno ácido sulfónico.

En la Figura 24.4 se hace la representación simbólica de una resina catiónica y los iones correspondientes.

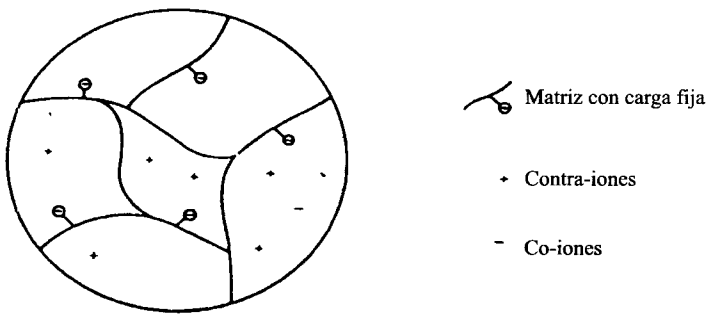


Figura 24.4. Representación simbólica de una resina catiónica y los iones correspondientes.

Y en la Figura 24.5 se da el diagrama esquemático de obtención de resinas catiónicas y aniónicas con base estirénica.

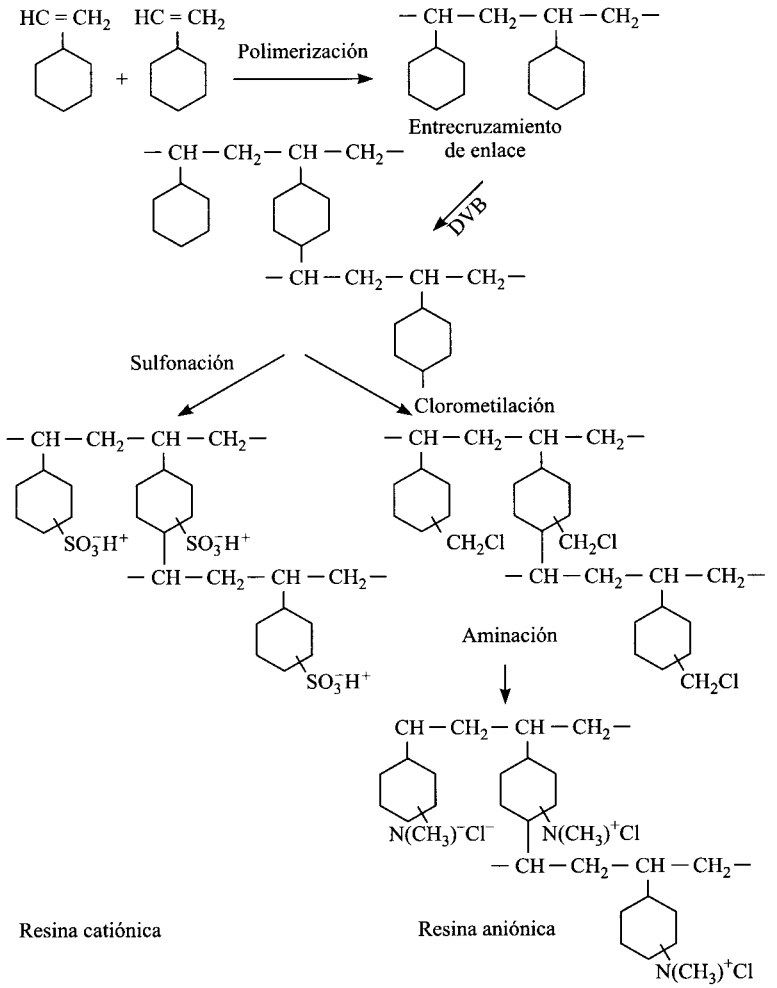


Figura 24.5. Formación de las resinas catiónicas y aniónicas basadas en estireno.

24.3.1. Formas de las resinas

Normalmente las resinas vienen dadas como:

— Perlas granulares de 16 a 325 mallas (0,044 y 1 mm).
— Láminas o membranas.

Se caracterizan por su capacidad, que puede venir expresada como sigue:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Capacidad}\\ \text{de la resina}\end{matrix}\right\} = \frac{\left\{\begin{matrix}\text{Número total de iones}\\ \text{intercambiables}\end{matrix}\right\}}{\left\{\begin{matrix}\text{Unidad de masa}\\ \text{de la resina}\end{matrix}\right\}} \quad \therefore \quad \left(\frac{\text{meq}}{1}\right) \text{ o } \left(\frac{\text{keq}}{\text{m}^3}\right) \qquad [24.1]$$

Valores típicos:

$$5{,}0\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g resina seca}}\right) \;;\; \left(1 \text{ a } 1{,}4\,\frac{\text{eq}}{1}\right) \text{ o } \left(1 \text{ a } 1{,}4\,\frac{\text{keq}}{\text{m}^3}\right) \{\text{De resina húmeda}\}$$

A modo de ejemplo podemos decir que 1 litro de volumen de lecho intercambiará aproximadamente 1 equivalente de iones, de manera que se podría escribir lo siguiente:

— Capacidad de lecho para cobre: 64/2 = 32 g/l.
— Capacidad de lecho para cinc: 65,4/2 = 32,7 g/l.
— Capacidad de lecho para plata: 108/1 = 108 g/l.
— Capacidad de lecho para níquel: 58,7/2 = 29,4 g/l.
— Capacidad de lecho para ión nitrato: 62/1 = 62 g/l.
— Capacidad de lecho para cloruro: 35,5/1 = 35,5 g/l.
— Capacidad de lecho para sulfato: 96/2 = 48 g/l.

Es decir, el mayor peso iónico y la valencia más baja del ión conllevan la mayor capacidad del lecho de intercambio iónico.

La unidad base del polímero poliestireno sulfónico tiene un peso molecular aproximado de 184, y un hidrógeno ión intercambiable, de aquí que:

$$\left\{\begin{array}{c}\text{Máxima capacidad}\\ \text{por gramos I. catiónicos}\\ \text{fuertes}\end{array}\right\} = 1000 \text{ mg/g} \frac{1}{184 \text{ mg/meq}} = \frac{100}{184} = 5{,}43 \text{ meq/g}$$

Análogamente para intercambiadores aniónicos fuertes se tiene:

$$\left\{\begin{array}{c}\text{Valores típicos}\\ \text{de capacidades para}\\ \text{I. aniónicos fuertes}\end{array}\right\} \text{entre 2,5 meq/g y 4,0 meq/g}$$

Las capacidades de las resinas débiles catiónicas o aniónicas dependen del pH de la disolución que está siendo tratada (*véase* Figura 24.6).

Para el equipo de lecho fijo se debe conocer la capacidad del lecho en el punto de ruptura, por unidad de masa de lecho.

Por ser finita la capacidad de una resina también será finito y constante el número total de centros activos.

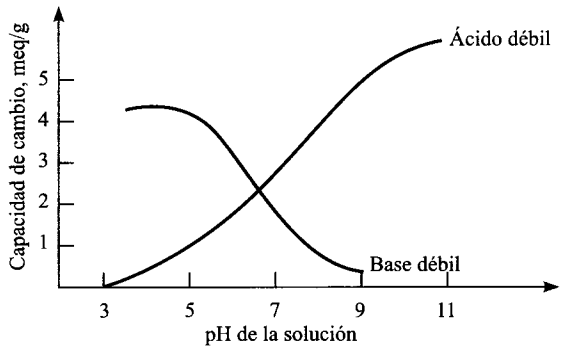


Figura 24.6. Capacidad de cambio de resinas débiles.

Ejemplo:

$$Na^+ + RH \longrightarrow H^+ + RNa$$

Cumpliéndose las siguientes relaciones:

— En la resina: $[NaR] + [RH] = cte$

— En la disolución: $[H^+] + [Na] = cte'$

24.4. Fundamentos

Los centros activos de intercambio se consiguen mediante la inserción de grupos funcionales sobre las zonas reactivas del copolímero.

Los centros activos de ácido fuerte se forman por reacción del ácido sulfúrico con los anillos aromáticos del copolímero originándose centros activos de ácido sulfónico.

Los centros activos de base fuerte resultan de la inserción de una sal de amonio cuaternario sobre el anillo aromático originándose centros activos de amonio cuaternario.

Los centros activos de ácido débil se obtienen por inserción del ácido carboxílico sobre los anillos de estireno originándose centros activos de ácido carboxílico.

Los centros activos de base débil resultan de la inserción de la función amina terciaria sobre los anillos aromáticos originándose centros activos de amina ternaria.

En la Figura 24.7 y 24.8 se dan las representaciones esquemáticas de centros activos de intercambio iónico.

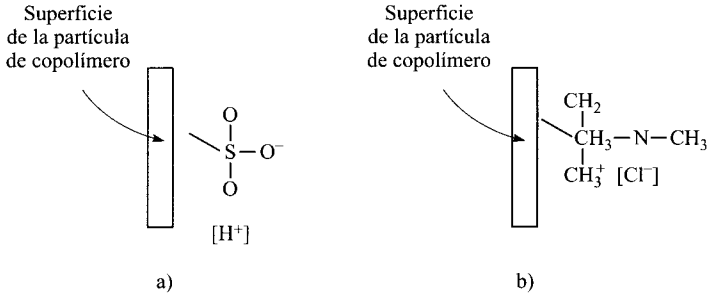


Figura 24.7. Representación esquematizada de los centros activos de intercambio iónico: a) Centro activo de ácido sulfónico, intercambiador de catión ácido fuerte; b) Centro activo de amonio cuaternario, intercambiador de anión, base fuerte.

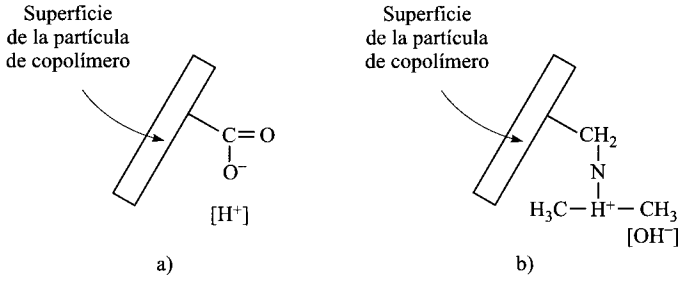


Figura 24.8. Centros activos de intercambio iónico: a) Centro activo de ácido carboxílico, intercambiador de catión ácido débil; b) Centro activo de amina ternaria, intercambiador de anión, base débil.

La funcionalidad iónica proporciona tanto los centros activos de intercambio como la posibilidad de hinchamiento con agua de la resina que facilita la movilidad de los iones dentro de la partícula de la resina.

El hinchamiento de la resina disminuye con el incremento en la proporción de enlaces cruzados de la resina y crece con el incremento de volumen del grupo funcional.

Por consiguiente la reacción de intercambio podría representarse de forma gráfica como se indica en la Figura 24.9, para el intercambio de los iones Ni^{++} y NO_3^-:

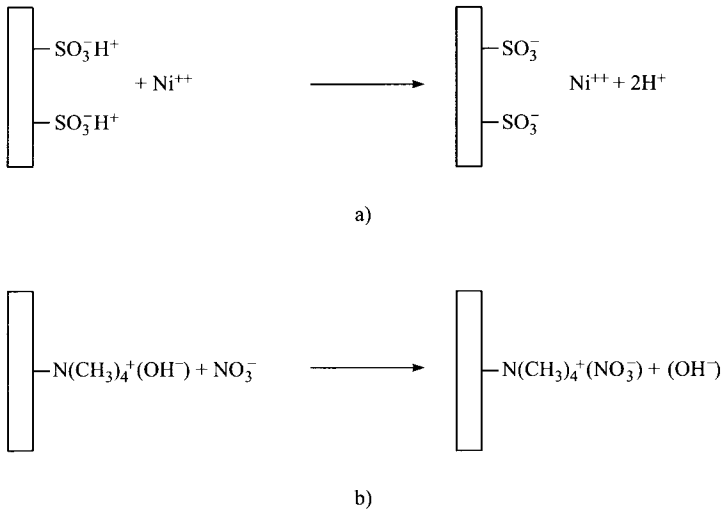


Figura 24.9. Desmineralización por intercambio iónico de nitrato de níquel: a) Intercambio de níquel; b) Intercambio de nitrato.

Es decir, el efecto global de paso de una corriente que contiene $(NO_3)_2$ Ni a través de dos lechos de resina de intercambio catiónico y aniónico es el de separar el $(NO_3)_2$ Ni y reemplazarlo por agua.

Se puede utilizar ácido sulfúrico para poner de nuevo los protones sobre la resina de intercambio catiónico, e hidróxido sódico para restaurar los iones hidroxilos al lecho de intercambio de anión.

Neutralidad eléctrica

En el intercambio iónico, debe conservarse la neutralidad eléctrica, es decir, por cada catión entrante en la partícula de resina, otro anión correspondiente debe entrar también en la misma para preservar la neutralidad eléctrica.

Análogamente en la resina de intercambio aniónico. Los iones necesarios para preservar la neutralidad eléctrica se denominan contraiones.

Grado de ionización

La extensión de la reactividad para la resina de intercambio de ácido débil o de base débil, depende del pH de la disolución, como puede observarse de la Figura 24.7, es decir:

— Para resinas de ácido débil, la capacidad de intercambio es máxima para disoluciones de pH alto del orden de 9 a 11 y pueden no mostrar capacidad de intercambio a pH debajo de 3 o 4.

— Para resinas de base débil la capacidad máxima de intercambio es para disoluciones de pH bajo, en la región de 3 a 7 y pueden no mostrar capacidad de intercambio a pH superiores a 9.

La selectividad para unos iones respecto de otros es la principal cualidad de las resinas de intercambio débiles.

24.5. Equilibrio sistemas binarios

Supongamos un intercambio de cationes A y B utilizando una resina catiónica. Inicialmente la resina sólo tiene iones B, mientras que los A sólo están en la disolución:

$$Z_A B^{Z_B}(\text{Resina}) + Z_B A^{Z_A}(\text{Disolución}) \rightleftharpoons Z_B A^{Z_A}(\text{Resina}) + Z_A B^{Z_B}(\text{Disolución})$$

donde:

Z_A = Valencia especie A.

Z_B = Valencia especie B.

Ejemplo:

Intercambio catiónico de Na^+ por H^+.

Reacción de intercambio:

$$Na^+(\text{Disolución}) + R - H^+(\text{Resina}) \rightleftharpoons R - Na^+(\text{Resina}) + H^+(\text{Disolución})$$

donde:

$Z_A = 1+$

$Z_B = 1+$

En el equilibrio la reacción de intercambio se tendrá que expresar necesariamente por su constante de equilibrio, función de las actividades de las especies A y B tanto en la resina como en la disolución, como se expresa a continuación:

Constante de equilibrio:
$$K_a = \frac{(\overline{a_A})^{Z_B}(a_B)^{Z_A}}{(\overline{a_B})^{Z_A}(a_A)^{Z_B}} \qquad [24.2]$$

donde:

a_A = Actividad de A en la disolución.

a_B = Actividad de B en la disolución.

$\overline{a_A}$ = Actividad de A en la resina.

$\overline{a_B}$ = Actividad de B en la resina.

De acuerdo con la termodinámica se debe cumplir:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_a \qquad [24.3]$$

donde:

ΔG^o = Variación de energía libre estandar (KJ/mol).
R = Constante de gases (8,314 J/kmol).
T = Temperatura (K).

Las dificultades en el conocimiento de las actividades de las especies tanto en la resina como en la disolución nos lleva a la definición de un coeficiente de selectividad o de equilibrio, expresado como sigue:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Coeficiente de selectividad} \\ \text{o de equilibrio}\end{matrix}\right\} = K^A_{m_B} = \frac{\overline{m_A^{Z_B}}\, m_B^{Z_A}}{\overline{m_B^{Z_A}}\, m_A^{Z_B}} \qquad [24.4]$$

donde:

m_A = Concentración de A en la disolución (Kmol/kg).
m_B = Concentración de B en la disolución (Kmol/kg).
$\overline{m_A}$ = Concentración de A en la resina (Kmol/kg).
$\overline{m_B}$ = Concentración de B en la resina (Kmol/kg).

Otra forma de expresión quizás más conveniente sería:

$$K^A_B = \frac{q_{AM}^{Z_B}\, C_{BM}^{Z_A}}{q_{BM}^{Z_A}\, C_{AM}^{Z_B}} \qquad [24.5]$$

C_{AM} = Concentración de A en la disolución (Kmol/m^3).
C_{BM} = Concentración de B en la disolución (Kmol/m^3).
q_{AM} = Concentración de A en la resina (Kmol/m^3).
q_{BM} = Concentración de B en la resina (Kmol/m^3).
K_B^A = Coeficiente de selectividad o de equilibrio.

Sin embargo, si se utilizan las unidades keq/m^3, como expresión de la concentración de las especies A y B, para la disolución y la resina respectivamente como se indica:

C_A = Concentración de A en la disolución (keq/m^3).
C_B = Concentración de B en la disolución (keq/m^3).
q_A = Concentración de A en la resina (keq/m^3).
q_B = Concentración de B en la resina (keq/m^3).

tendríamos:

$$K^A_B = \frac{q_A^{Z_B}\, C_B^{Z_A}}{q_B^{Z_A}\, C_A^{Z_B}} \qquad [24.6]$$

y puesto que se verifica:

en la resina:

$$\left(q_{AM}\,\frac{\text{Kmol}A}{\text{m}^3}\right)\left(Z_A\,\frac{\text{keq}A}{\text{Kmol}A}\right) = q_A\left(\frac{\text{keq}}{\text{m}^3}\right) \qquad [24.7]$$

en la disolución:

$$\left(C_{AM}\,\frac{\text{Kmol}A}{\text{m}^3}\right)\left(Z_A\,\frac{\text{keq}A}{\text{Kmol}A}\right) = C_A\left(\frac{\text{keq}}{\text{m}^3}\right) \qquad [24.8]$$

se puede expresar:

$$Y_A = \frac{q_A}{Q} \qquad [24.9]$$

donde:

Q = Concentración total de A en la resina (keq/m^3), o capacidad total de la resina, y

$$X_A = \frac{C_A}{C_o} \qquad [24.10]$$

donde:

C_0 = Concentración total de la disolución (keq/m^3)

y se cumplirá, por consiguiente:

$$Y_A + Y_B = 1 \qquad [24.11]$$

$$X_A + X_B = 1 \qquad [24.12]$$

Por lo que K_B^A quedará en la forma:

$$K_B^A = \frac{q_{AM}^{Z_B} C_{BM}^{Z_A}}{q_{BM}^{Z_A} C_{AM}^{Z_B}} = \frac{(q_A/Z_A)^{Z_B}(C_B/Z_B)^{Z_A}}{(q_B/Z_B)^{Z_A}(C_A/Z_A)^{Z_B}} = \frac{q_A^{Z_B} C_B^{Z_A}}{q_B^{Z_A} C_A^{Z_B}} = \frac{(Y_A Q)^{Z_B}(C_o X_B)^{Z_A}}{(Y_B Q)^{Z_A}(C_o X_B)^{Z_B}} = \frac{Y_A^{Z_B} X_B^{Z_A}}{Y_B^{Z_A} X_A^{Z_B}} \left(\frac{C_o}{Q}\right)^{Z_A - Z_B} \quad \therefore$$

$$\therefore \quad K_B^A \left(\frac{C_o}{Q}\right)^{Z_A - Z_B} = \frac{Y_A^{Z_B} X_A^{Z_A}}{Y_B^{Z_B} X_A^{Z_B}} \qquad [24.13]$$

No hay que olvidar que $K_B^A \left(\frac{C_o}{Q}\right)^{Z_A - Z_B}$ es solo aproximadamente constante. K_B^A puede variar marcadamente con la composición de la resina, particularmente si el ión H^+, es uno de los iones intercambiados. Así podremos escribir:

$$K_B^A \left[\frac{Q}{C_o}\right]^{Z_A - Z_B} \cong \text{Constante}$$

$$K_B^A = K_B^A \text{ (Composición de la resina)}$$

Ejemplo:

Intercambio $Na^+ - H^+$

Puesto que se verifica:

$$Z_A = 1 \quad ; \quad Z_B = 1 \quad ; \quad Z_A - Z_B = 0$$

Tendremos:

$$K_H^{Na} \left[\frac{Q}{C_o}\right]^o = \frac{Y_{Na} X_H}{Y_H X_{Na}} = Y_{Na} \frac{X_H}{Y_H X_{Na}} \quad \therefore \quad \log K_H^{Na} = \log Y_{Na} + \log \left(\frac{X_H}{Y_H X_{Na}}\right)$$

Es decir la representación gráfica de $\log K_H^{Na}$ frente a $\log Y_{Na}$ daría una línea recta paralela al eje de $\log Y_{Na}$ a una cota: $\log \left(\frac{X_H}{Y_H X_{Na}}\right)$.

Kressman (1969) da la variación experimental:

— $\log K_H^{Na}$ frente a $\log Y_{Na}$ para la resina de catión fuerte: Zeo-Karb 225.

En la Figura 24.10 se muestra tal variación, que en parte está en acuerdo con lo deducido teóricamente.

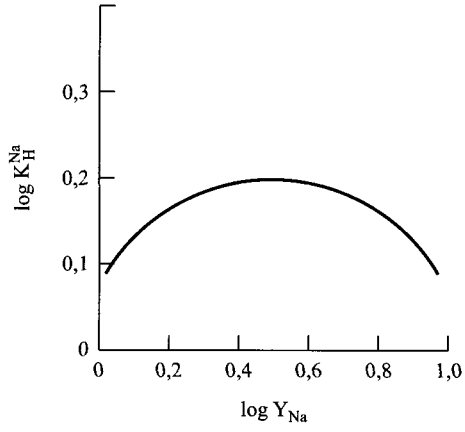


Figura 24.10. Variación del coeficiente de equilibrio con la composición de la resina. Zeo-Karb 225, resina catiónica fuerte (Kressman, 1969).

Si se dispone de los coeficientes K_B^A para la resina tipo de interés y una serie de iones, se puede elegir un ión R, de referencia, de forma que los valores de K_B^A vendrán dados por la siguiente expresión:

Para un ión de referencia R: $$K_B^A = \frac{K_R^A}{K_R^B} \qquad [24.14]$$

Para el intercambio de iones a niveles de trazas se puede definir un coeficiente de distribución D_A:

$$D_A = \frac{Y_A Q}{X_A C_o} \qquad [24.15]$$

Recordando la definición de factor de separación (equivalente a la volatilidad relativa en destilación):

Factor de separación: $$\alpha_B^A = \frac{Y_A/X_A}{Y_B/X_B} = \frac{Y_A(1 - X_A)}{X_A(1 - Y_A)} \qquad [24.16]$$

Su valor mostraría la preferencia de la resina por uno u otro ión. Por ejemplo:

Si $\alpha_B^A = 1$:

$$X_A(1 - Y_A) = Y_A(1 - X_A) \quad \therefore \quad X_A - X_A Y_A = Y_A - Y_A X_A \quad \therefore \quad Y_A = X_A$$

Es decir, la isoterma, Y_A frente a X_A, es lineal y se verifica que el intercambio es no selectivo.

Las resinas carboxílicas así como otros de ácido débil, pueden mostrar una conducta más compleja, ya que la constante de disociación ácida tiene que ser incorporada dentro de las relaciones de equilibrio.

24.5.1. Intercambio de iones de igual valencia

Considérese a modo de ejemplo el caso de iones monovalentes:

Para $Z_A = Z_B = 1$:

$$K_B^A \left(\frac{Q}{C_o}\right)^{Z_A - Z_B} = \frac{Y_A^{Z_B} X_A^{Z_A}}{Y_B^{Z_B} X_A^{Z_B}} \quad \therefore \quad K_B^A = \frac{Y_A X_B}{Y_B X_A} = \alpha_B^A$$

Análogamente para el caso de iones divalentes:

Para $Z_A = Z_B = 2$:

$$K_B^A \left(\frac{Q}{C_o}\right)^{2-2} = \frac{Y_A^2 X_A^2}{Y_B^2 X_A^2} = \left(\frac{Y_A X_B}{Y_B X_A}\right)^2$$

$$\therefore \quad K_B^A = (\alpha_B^A)^2 \quad \therefore \quad \alpha_B^A = (K_B^A)^{0,5}$$

Si $\alpha_B^A < 1{,}0$ $\qquad \alpha_B^A = (K_B^A)^{0,5} < 1{,}0$

Es decir, el ión B es preferido por la resina al ión A.
En la Figura 24.11 se representa Y_B frente a X_B para distintos casos posibles:

a) Cuando α_B^A es muy pequeño, o α_A^B, muy grande y B está inicialmente en la disolución, el equilibrio se dice «irreversible», ya que permite la separación completa de B, de la disolución. Se trata pues de la «extracción» de B desde la disolución con A en la resina.

b) Cuando se verifica:

$$0 < \alpha_B^A < 1, \quad \text{o,} \quad \alpha_A^B > 1$$

Se tiene una separación favorable para B desde la disolución; pero desfavorable para la separación de B desde la resina. Se trata pues del caso de regeneración o elución.

c) Cuando se verifica:

$$\alpha_B^A > 1, \quad \text{o,} \quad 0 \leqslant \alpha_B^A < 1$$

Se tiene que si el ión A está en la disolución, es preferido por la resina al ión B.

A menudo, los valores de K_B^A no son muy lejanos a la unidad, por lo que el intercambio de iones de igual valencia se vuelve un proceso dificultoso.

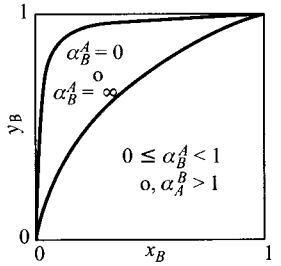


Figura 24.11.a). Cuanco α_B^A es muy pequeño, o α_A^B, muy grande y B está inicialmente en la disolución, el equilibrio se dice «irreversible», ya que permite la separación completa de B, de la disolución. Se trata pues de la «extracción» de B desde la disolución con A en la resina.

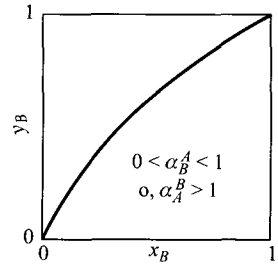


Figura 24.11.b). Favorable para la separación de *B* desde la disolución, pero desfavorable para la separación de *B* desde la resina. (Caso de regeneración (elución).)

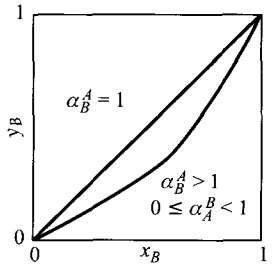


Figura 24.11.c). Si el ión *A* está en la disolución, es preferido por la resina al ión *B*. (Caso de regneración: favorable para la separación de *B* desde la resina.)

24.5.2. Intercambio de iones monovalentes y divalentes

En el caso de intercambio de los iones calcio o magnesio con iones sodio o hidrógeno, en un proceso de tratamiento de agua. A modo de ejemplo tenemos:

$$Ca^{2+} + 2Cl^- + 2Na^+R_C^- = 2Na^+ + 2Cl^- + Ca^{2+}(R_C^-)_2$$

donde:

R_C^- = Resina de intercambio catiónico.

$Z_A = 2$; $Z_B = 1$.

por lo que:

$$K_B^A\left(\frac{Q}{C_o}\right)^{2-1} = \frac{Y_A^1 X_B^2}{Y_B^2 X_A^1} = \frac{Y_A(1-X_A)^2}{X_A(1-Y_A)^2} \quad \therefore \quad \frac{Y_A}{X_A} = K_B^A\left(\frac{Q}{C_o}\right)\frac{(1-Y_A)^2}{(1-X_A)^2} \quad \Rightarrow$$

$$\log\left(\frac{Y_A}{X_A}\right) = \log\left(K_B^A\left(\frac{Q}{C_o}\right)\right) + 2\log\left(\frac{1-Y_A}{1-X_A}\right)$$

La representación gráfica de $\log(Y_A/X_A)$ frente a $\log(1 - Y_A/1 - X_A)$ nos lleva a una línea recta como se muestra en la Figura 24.12.

En este caso, la capacidad total de la resina y la concentración iónica total de la disolución juegan un importante papel ya que se hace posible mejorar la selectividad de *A* sobre *B*,

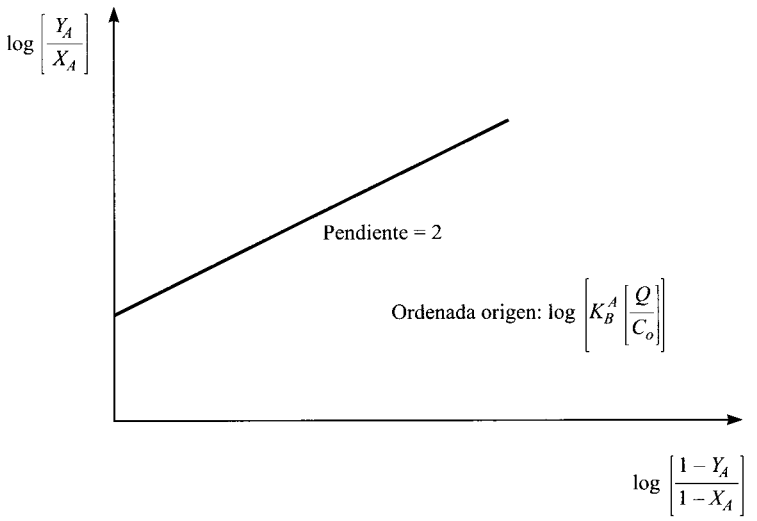


Figura 24.12. Representación gráfica de $\log(Y_A/X_A)$ frente a $\log(1 - Y_A/1 - X_A)$.

mediante la utilización de resinas con alta capacidad Q, o por el uso de disoluciones muy diluidas que hagan que C_0 sea muy pequeño. Por ejemplo, en el ablandamiento de aguas:

$$Q \cong 3 \frac{K_{eq}}{m^3} \quad ; \quad C_o \cong 10^{-3} \frac{K_{eq}}{m^3} \quad \text{y} \quad K_B^A \cong 2$$

Los iones divalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} que dan la dureza son rápidamente recibidos por la resina y los iones Na^+ y H^+ son liberados en la disolución.

Una resina altamente cargada con iones de dureza (por ejemplo: $Y_A = 0{,}7$) puede coexistir fácilmente con concentraciones muy bajas de iones con disolución, que dan la dureza, es decir, $X_A \cong 0$.

Por otra parte, si disoluciones concentradas en A se ponen en contacto con la resina en la forma B, C_0 puede ser lo suficientemente grande como, para dar una selectividad muy pobre.

Para concluir podemos decir que es posible mejorar el coeficiente $K^A{}_B$ mediante la utilización de resinas de alta capacidad Q, o por utilización de disoluciones diluidas que hagan C_0, sea muy pequeño.

24.5.3. Resinas de intercambio aniónico

Las hipótesis teóricas utilizadas para las resinas catiónicas no van tan bien con las resinas aniónicas utilizadas para intercambiar especies cargadas negativamente, por ejemplo: Cl^-, OH^-, $SO_4^=$, etc. existiendo distintas causas que lo justifican. Entre ellas podríamos hablar del entrecruzamiento de enlace de la resina que conlleva distinta capacidad de hinchamiento de la misma; el mayor volumen iónico de la especie aniónica; la naturaleza de los grupos funcionales adheridos a la estructura de la resina; por lo que se requiere extremo cuidado en fijar la selectividad de la resina, para no llegar a conclusiones erróneas.

24.5.4. Relaciones de equilibrio empíricas

La ley de acción de masas puede no cumplirse en su aplicación al equilibrio en el intercambio iónico, ya sea por la realidad y no idealidad de la disolución y/o de la resina o por la falta de homogeneidad de la resina; por lo que se hace necesario otro tipo de ajuste. A continuación consideramos algunas de las ecuaciones utilizadas.

— Ecuación de Langmuir modificada:

$$q_A = \frac{bC_A}{1 + aC_A} \qquad [24.17]$$

donde:

q_A = Concentración de A en la resina [keq/m^3].
C_A = Concentración de A en la disolución [keq/m^3].
Si también se escribe:

$$Q = \frac{bC_o}{1 + cC_o} \qquad [24.18]$$

b y c = Coeficientes.

Donde:

Q = Capacidad total de la resina [keq/m^3].
C_0 = Concentración total de la disolución [keq/m^3].

Y teniendo en cuenta que se verifica:

$$\alpha_B^A = (1 + cC_o) \quad \therefore \quad c = \frac{\alpha_B^A - 1}{C_o} \qquad [24.19]$$

$$\Rightarrow \quad \frac{q_A}{Q} = \frac{bC_A}{bC_o} \frac{(1 + cC_o)}{(1 + cC_A)} = \frac{C_A}{C_o} = \frac{\alpha_B^A}{\left(1 + (\alpha_B^A - 1)\,\dfrac{C_A}{C_{Ao}}\right)} \qquad [24.20]$$

A menudo se utiliza una relación lineal del tipo:

$$Y_A = m_A X_A \qquad [24.21]$$

como se muestra en la Figura 24.13.

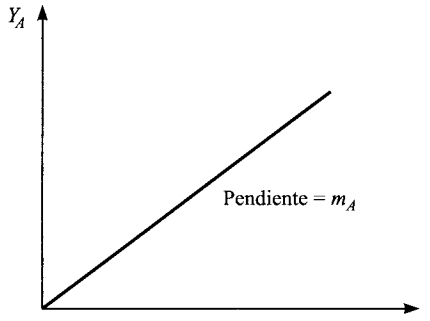


Figura 24.13. Representación gráfica Y_A frente a X_A para una línea de equilibrio recta.

— Para resinas bifuncionales:

$$q_A = \frac{bC_A}{1 + cC_A} + vC_A \qquad [24.22]$$

donde:

v = Coeficiente.

— Van Deventer ha utilizado una ecuación de Freundlich modificada:

$$q_A = \frac{bC_A^a}{v + C_A^a} \qquad [24.23]$$

donde:

v y a = Coeficientes.

— Urano *y Col.* han utilizado una función del tipo:

$$Y_A = \frac{1}{[1 + b(1 - X_A)^c / X_A^h]} \qquad [24.24]$$

donde:

b, c, h = Coeficientes.

También se han utilizado funciones potenciales, polinómicas y otras ecuaciones que tratan de describir el desarrollo del sistema aunque sin mas trascendencia que un ajuste empírico.

24.6. Equilibrio para sistemas multicomponentes

Si los valores de Y, y de X, de las especies que se intercambian son muy pequeños se puede asumir que las mismas actúan independientemente unas de otras.

Para iones de igual valencia se puede suponer:

$\alpha_j^i \cong$ cte para cualesquiera valores de Y_i y de X_i.

Por lo que para cualquier ión i y el ión de referencia j se verificará:

$$\alpha_j^i = \frac{Y_i X_i}{Y_i X_i} \quad \Rightarrow \quad Y_i = \frac{X_i}{\sum_{K=1}^{n} \alpha_j^K X_K} \qquad [24.25]$$

Cuando la composición de la fase líquida viene dada, la correspondiente de la fase resina puede ser calculada. El procedimiento es el mismo que el que se utiliza en los cálculos de destilación multicomponente.

Para iones de diferente valencia:

$$\alpha_j^i = \alpha_j^i \text{ (Composición)}$$

24.7. Cinética de intercambio iónico

Conocer la extensión con que pueda darse el intercambio iónico a través del equilibrio no es suficiente para el diseño del aparato donde llevar a cabo el mismo, se requiere además el cono-

cimiento de la cinética del proceso, lo que nos permitirá conocer la amplitud del intercambio conseguido entre la resina y la disolución para un tiempo dado o longitud dada en el aparato donde se ha verificado el contacto.

La velocidad de intercambio está influenciada por las correspondientes de difusión de los iones: extra partícula e intrapartícula la propia del intercambio; el tipo de estructura de la resina, el tamaño de la partícula; la velocidad relativa de flujo de líquido y resina, etc.

La velocidad de intercambio iónico depende de la correspondiente a cada una de las siguientes etapas a través de las cuales se verifica:

1) Difusión de iones desde el seno del líquido hasta la superficie externa de la partícula cambiadora.
2) Difusión interna de iones hasta el centro activo de intercambio.
3) Intercambio de iones.
4) Difusión interna de los iones liberados hasta la superficie del sólido.
5) Difusión externa de los iones liberados desde la superficie de la partícula hasta el seno del líquido.

Como etapas controlantes podemos tener:

En unos casos el intercambio de iones: etapa 3.

En otros:

La difusión en la partícula: etapas 2 y 4.
La difusión en la película líquida: etapas 1 y 5.

De cualquier manera hay que ser muy cautos, analizando muy bien el problema de si existe o no etapa/s controlante/s, o hay que considerarlas todas en su conjunto.

24.7.1. Transferencia de materia en la disolución

Los iones se transportan mediante procesos de difusión molecular o turbulenta bajo la influencia de gradientes de potenciales químicos. Es difícil de modelar debido a la presencia de iones móviles cargados positiva o negativamente lo que afecta al flujo.

En los casos simples en que el movimiento de las especies cargadas puede considerarse en primera aproximación no está afectado por la presencia de cargas eléctrica en su entorno, puede emplearse la ley de Fick para encontrar los flujos a través de la superficie de la partícula tal como se indica a continuación:

Especies no cargadas (Ley de Fick):

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial r} \qquad [24.26]$$

donde:

J = Flujo [keq/(m^2 · s)].
D = Difusividad en la disolución [m^2/s].
C = Concentración de la disolución [keq/m^3].
r = Distancia radial desde el centro de la partícula de resina [m].

Sin embargo, los iones son especies cargadas y la difusión genera un campo eléctrico que puede retardar o acelerar los iones. Las ecuaciones de Nernst-Planck para cada una de las espe-

cies son las adecuadas entonces, ya que ellas expresan el efecto de todos los tipos de fuerzas impulsoras sobre el flujo, tal como se indica a continuación.

Especies cargadas (Ecuación Nernst-Planck):

$$J = -D\left(\frac{\partial C}{\partial r} + ZC\left(\frac{F}{RT}\right)\frac{\partial \phi}{\partial r} + C\frac{\partial \ln \gamma}{\partial r}\right) \qquad [24.27]$$

donde:

Z = Valencia.

F = Constante de Faraday [96 487 C/mol].

R = Constante de gases [8314 J/Kmol].

T = Temperatura [K].

ϕ = Potencial eléctrico [V].

γ = Coeficiente de actividad de la disolución.

Se observa pues que el flujo de intercambio es suma de los flujos correspondientes a fuerzas impulsoras de difusión, eléctrica y de gradiente del logaritmo neperiano del coeficiente de actividad.

El desprecio del gradiente de los coeficientes de actividad supondría considerar la restricción de que las disoluciones se comportan idealmente. Así tendríamos:

Si disolución ideal: $$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial r} = 0$$

En la disolución, los co-iones que no se intercambian son móviles y afectan la difusión de los iones que se intercambian o contraiones.

Si por i, representamos a los contraiones y por j a los co-iones tendremos:

Flujo de contraiones: J_i.

Flujo de co-iones (que no se intercambian): J_j.

En estado estacionario:

$$\sum_i J_i = 0 \qquad [24.28]$$

$$\sum_j J_j = 0 \qquad [24.29]$$

Por otra parte debe cumplirse la electroneutralidad local:

$$\sum_i Z_i C_{im} = \sum_j Z_j C_{jm} \qquad [24.30]$$

donde:

Z_i = Valencia del componente i.

Z_j = Valencia del componente j.

C_{im} = Concentración del componente i en la disolución (Kmol/m^3).

C_{jm} = Concentración del componente j en la disolución (Kmol/m^3).

A continuación pasamos a considerar los resultados alcanzados por diferentes autores en su estudio de la cinética del intercambio iónico.

TURNER y SNOWDON (1968)

Para un sistema binario de intercambio y un solo tipo de co-ión, C, sin selectividad de la resina:

$$D_{AB} = \frac{D_A D_B (Z_A^2 C_{Am} + Z_B^2 C_{Bm} + Z_C^2 C_{Cm})}{D_A Z_A^2 C_{Am} + D_B (Z_B^2 C_{Bm} + Z_C^2 C_{Cm})} \qquad [24.31]$$

donde:

D_{AB} = Difusividad de A sobre B en la disolución [m^2/s].
D_A = Difusividad de A en la disolución [m^2/s].
D_B = Difusividad de B en la disolución [m^2/s].
Z_A = Valencia de A.
Z_B = Valencia de B.
Z_C = Valencia de C.
C_{Am}, C_{Bm}, C_{Cm} = Concentraciones de las especies A, B y C en la disolución (Kmol/m^3).

Si se ingnora la presencia de co-iones, hay una subestimación del orden del 5 al 10% para D_{AB}.

COPELAND *y Col.* (1967-69)

Para volumen de disolución mucho mayor que volumen de resina, en sistema discontinuo, para intercambio de iones monovalentes y despreciando los efectos de la presencia de co-iones:

$$J_A = -\left(\frac{2D_A D_B C_0}{(D_B - D_A)\delta}\right)\left\{\left(\frac{1}{\beta}\right) - 1\right\} \qquad [24.32]$$

con:

$$\beta = \frac{\{1 + (D_B/D_A)\alpha_B^A (q_A/q_B)\}^{0,5}}{\{1 + \alpha_B^A (q_B/q_A)\}^{0,5}} \qquad [24.33]$$

donde:

J_A = Flujo de A [keq/($m^2 \cdot s$)].
D_A = Difusividad de A en la disolución [m^2/s].
D_B = Difusividad de B en la disolución [m^2/s].
C_0 = Concentración total de la disolución [keq/m^3].
δ = Espesor de la película líquida [m].
α_B^A = Factor de separación.
q_A = Concentración de A en la resina [keq/m^3].
q_B = Concentración de B en la resina [keq/m^3].

El efecto de la desviación de α_b^a de la unidad es sustancial.
La «irreversibilidad» mejora la velocidad de intercambio.

DEL RE *y Col.* (1978)

Para difusividades multicomponentes, despreciando la presencia de co-iones y los efectos de selectividad:

$$\frac{D_{ij}}{D_i} = \frac{Z_i X_i D_j + \sum_{k=1}^{n} Z_k X_k D_k}{\sum_{k=1}^{n} Z_k X_k D_k} \qquad [24.34]$$

$$X_i = \frac{C_{im} Z_i}{C_o} \qquad [24.35]$$

donde:

D_{ij} = Coeficiente de interdifusión [m^2/s].

D_i = Difusividad de i en el líquido [m^2/s].

D_j = Difusividad de j en el líquido [m^2/s].

D_k = Difusividad de k en el líquido [m^2/s].

Z_i = Valencia del componente i.

Z_k = Valencia del componente k.

C_{im} = Concentración del componente i en la disolución [Kmol /m^3].

C_0 = Concentración total de la disolución [Kmol/m^3].

En cuanto se refiere a los cálculos prácticos, en muchas ocasiones se recurre al concepto más simple de coeficiente de transporte, k_L, definido por la siguiente expresión:

$$J = k_L(C - C_s) \qquad [24.36]$$

J: Flujo [keq/m^3]

donde:

k_L = Coeficiente de transporte de materia en fase líquida.

$$k_L = \frac{D}{\delta}, \text{ [m/s]} \qquad [24.37]$$

C = Concentración de la disolución [keq/m^3].

C_s = Concentración de la disolución en la superficie de la partícula [K_{eq}/m^3], en equilibrio con la composición en la superficie de la misma.

D = Difusividad en el líquido [m^2/s].

δ = Espesor de la película de líquido que se puede estimar según Gilliland y Daddour, mediante la siguiente expresión:

$$\delta = 0{,}05\, d\left(\frac{\rho\, du_L}{\mu}\right)^{-0{,}84} \qquad [24.38]$$

donde:

d = Diámetro de la partícula de resina [m].

ρ = Densidad del líquido.

u_L = Velocidad del líquido [m/s]: $u_L = \dfrac{L}{A_{col}}$.

L = Caudal volumétrico de líquido [m^3/s].

A_{col} = Sección transversal de la columna [m^2].

μ = Viscosidad del líqudo [kg/ms].

Valores típicos de δ: $10^{-4} - 10^{-5}$ m.

Cálculo de los coeficientes de difusión y de transferencia de materia

El coeficiente de difusión para un ión está relacionado con la movilidad iónica u, mediante la ecuación de Nernst-Einstein para disoluciones ideales:

Ecuación de Nernst-Einstein:

$$D = \frac{RTu}{ZF} = k_B Tu \qquad [24.39]$$

donde:

D = Difusividad en el líquido [m^2/s].

R = Constante de gases [J/K · mol].

F = Constante de Faraday [96 487 C/mol].

T = Temperatura [K].

Z = Valencia.

u = Movilidad iónica [m/s]: $u = \dfrac{\lambda}{ZF}$ [24.40]

λ = Conductividad iónica equivalente [m^2/mol Ω]

$$t_N = \frac{\lambda}{\Lambda} \qquad [24.41]$$

t_N = Número de transporte.

Λ = Conductividad equivalente [m^2/mol Ω].

La conductividad equivalente Λ y el número de transporte son cantidades medibles y se pueden utilizar para calcular el coeficiente de autodifusión iónico.

Normalmente los coeficientes de difusión se dan para condiciones de dilución infinita por lo que pueden necesitar corrección si la concentración iónica es alta, requiriéndose el conocimiento de la velocidad de cambio de la actividad con la concentración.

A continuación pasamos a considerar distintas correlaciones para coeficientes de transporte de materia:

Para lechos empacados se ha propuesto una variedad de correlaciones para los coeficientes de transferencia de materia del lado de la película líquida, k_L, para no electrolitos, utilizando normalmente el factor de transferencia de materia j, como función del número de Reynolds, tal como se indica:

$$j = bR_e'^{C} \qquad [24.42]$$

con:

$$j = \left(\frac{k_L e}{u_L}\right)\left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{2/3} \qquad [24.43]$$

donde:

j = Factor de transferencia de materia.

b = Coeficiente numérico.

c = Coeficiente numérico.

$R_e' = \dfrac{\rho\, d u_L}{\mu e}$ número de Reynolds modificado.

k_L = Coeficiente de transferencia de materia del lado del líquido [m/s].

e = Fracción volumétrica de huecos en el lecho de resina.

u_L = Velocidad del líquido [m/s].

μ = Viscosidad del líquido [kg/m · s].

ρ = Densidad del líquido [kg/m^3].

D = Difusividad en el líquido [m^2/s].

d = Diámetro de la partícula de resina [m].

Carberry (1960), da los valores siguientes:

Para $1 < R_e' < 1000$ $\quad b = 1{,}15;$ $\quad c = -0{,}5.$

Kataoka *y Col.* (1973) da una forma modificada para partículas individuales y lechos empacados, que puede escribirse como sigue:

$$\left(\frac{k_L e}{u_L}\right)\left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{2/3} = 1{,}85\left(\frac{\rho\, d u_L}{\mu(1-e)}\right)^{-2/3}\left(\frac{(1-e)}{e}\right)^{-1/3} \qquad [24.44]$$

Para $\dfrac{\rho\, d u_L}{(1-e)\mu} < 100$

k_L se basa en las condiciones finales de la disolución entrante.

Para $5 < \left(\dfrac{\rho\, d u_L}{(1-e)\mu}\right) < 100$

las ecuaciones de Carberry y Kataoka coinciden.

Debe notarse que: $k_L \propto u_L^{0{,}33\text{-}0{,}5}$.

Lo que puede utilizarse para averiguar si el control de la velocidad está en la etapa de transferencia de materia en la película.

Frish y Kunin (1960), dan una expresión para desionización en lecho mezclado con resinas de ácido y base fuertes:

$$j = 5{,}08\left(\frac{\rho\, du_L}{\mu e}\right)^{-0{,}48} \qquad [24.45]$$

Con coeficiente mayor que el que se obtiene por Carberry.

Para lechos fluidizados se ha propuesto el tipo de correlación que se usa en lechos fijos:

$$Sh = bR_e^{'C} \cdot S_C^v \quad \therefore \quad \frac{k_L d}{D} = b\left(\frac{\rho\, du_L}{\mu e}\right)^C \left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^v \qquad [24.46]$$

que puede escribirse también en la forma siguiente:

$$j = b\left(\frac{\rho\, du_L}{\mu e}\right)^{C-1} \left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{v-0{,}33} \qquad [24.47]$$

Para partículas bien mezcladas en lecho poco profundo, se puede suponer flujo tapón para el líquido.

Snowdon y Turner (1967) dieron la expresión siguiente:

$$k_L = \left(\frac{0{,}81}{e}\right)\left(\frac{D}{d}\right)\left(\frac{\rho\, du_L}{\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{1/3} \qquad [24.48]$$

reescrita como sigue:

$$j = 0{,}81\left(\frac{\rho\, du_L}{\mu}\right)^{-0{,}5} \qquad [24.49]$$

Rahman y Streat (1985), propusieron un coeficiente de 0,86 en vez de 0,81 tanto para lechos fijos como fluidizados, para: $2 < R_e < 25$.

Se hace la advertencia de que la turbulencia que se produce en el distribuidor de un lecho fluidizado poco profundo puede dar resultados no representativos de las condiciones de lecho profundo.

Estos mismos autores propusieron, para partículas simples que caen con la velocidad terminal la siguiente expresión:

$$j = 0{,}75\left(\frac{\rho\, du_T}{\mu}\right)^{-0{,}5} \quad \text{para} \quad 7 < R_e < 95 \qquad [24.50]$$

donde:

u_T = Velocidad terminal de la partícula de resina [m/s].

Tournier *y Col.* (1979), propusieron una expresión más compleja:

$$\frac{k_L d}{D} = 0{,}245\left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{0{,}4} \left(\frac{d^3\rho^2 g}{u_L^2}\right)^{0{,}32} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^{0{,}30} \qquad [24.51]$$

donde:

g = Constante gravitacional [m/s^2].

Expresión independiente del número de Reynolds. Los términos u_L y e están relacionados por la ecuación de Richardson y Zaki (1954):

$$u_L = u_T e^v \qquad [24.52]$$

Y la dependencia de k_L con u_L, o, e es muy ligera.

Cuando el $R_e = \dfrac{\rho d u_L}{\mu}$ es bajo puede darse la dispersión axial significativamente.

Levins y Glastonbury (1972), propusieron para supensión de partículas de resina en tanques agitados y resinas aniónicas:

$$\left(\frac{k_L d}{D}\right) = 2 + 0{,}47\left(\frac{d^{4/3}\varepsilon^{1/3}\rho}{\mu}\right)^{0{,}62}\left(\frac{Ds}{D_T}\right)^{0{,}17}\left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{0{,}36} \qquad [24.53]$$

Y para resinas catiónicas de densidad más alta:

$$\left(\frac{k_L d}{D}\right) = 2 + 0{,}44\left(\frac{\rho d u_L}{\mu}\right)^{0{,}5}\left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{0{,}38} \qquad [24.54]$$

donde:

ε = Velocidad de disipación de energía por unidad de masa [KW/kg].

D_S = Diámetro del agitador [m].

D_T = Diámetro de tanque [m].

24.7.2. Transferencia de materia en la matriz de la resina

En las operaciones de intercambio iónico es posible tener condiciones que controla la velocidad de transferencia de materia en la matriz de la resina. Por ejemplo, en la extracción de grandes iones como es el caso del uranio o de productos farmaceúticos y en la extracción bajo condiciones de equilibrio muy desplazado, practicamente irreversible.

El interior de una partícula de resina no es completamente accesible a los iones que se difunden ni es en su estructura espacialmente uniforme. El impedimento significa que los coeficientes de difusión en la resina son normalmente mas pequeños que aquellos obtenidos para la disolución.

Por razones de cálculo se supone resinas de naturaleza homogénea con concentración de co-ión despreciable como consecuencia de la repulsión Donnan (excepto cuando se da reacción química para dar un grupo fijo no disociado sobre la resina).

Los coeficientes de difusión dependen de la temperatura y esto puede ser importante si se diera un intervalo de temperatura de 20 °C o 30 °C.

Las energías de activación son del orden de 20 KJ/mol para resinas catiónicas con un 8% de entrecruzamiento de enlace y de 30 KJ/mol para un 16% de entrecruzamiento de enlace. Utilizando la ecuación de Arrhenius:

$$\bar{D} = A \cdot e^{-E/RT} \qquad [24.55]$$

donde:

$\bar{D}$ = Difusividad en la resina [m^2/s].

A = Factor preexponencial de Arrhenius.

E = Energía de activación [KJ/mol].

R = Constante de gases [8314 J/(mol · K)].

T = Temperatura [K].

Si la variación de temperatura es de 30 °C la variación de $\bar{D}$, será del 10% aproximadamente y la velocidad de acercamiento de equilibrio puede incrementarse bastante.

La velocidad de transferencia de materia será función del tiempo como consecuencia de la esfericidad, la pequeñez relativa de la partícula y la utilización de una gran fracción de la capacidad de intercambio iónico.

Si se ignora el gradiente de potencial eléctrico, entonces se puede utilizar la ley de Fick:

$$J = -\bar{D}\frac{\partial q}{\partial r} \qquad [24.56]$$

donde:

J = Flujo [keq/(m^2 · s)].

$\bar{D}$ = Difusividad en la partícula de resina [m^2/s].

q = Concentración en la partícula de resina [keq/m^3].

r = Distancia radial desde el centro de la partícula de resina [m], y

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -div\, J \qquad [24.57]$$

Por lo que:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \bar{D}\left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r}\right)\frac{\partial q}{\partial r}\right) = \frac{\bar{D}}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\,\frac{\partial q}{\partial r}\right)\right) \qquad [24.58]$$

Teniendo en cuenta los efectos eléctricos, la interdifusividad es variable por lo que se tendría que escribir:

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\,\bar{D}_{AB}\left(\frac{\partial q_A}{\partial r}\right)\right)\right) \qquad [24.59]$$

donde:

q_A = Concentración de A en el interior de la resina [keq/m^3].

D_{AB} = Coeficiente de interdifusión en la resina [m^2/s].

La composición local, $\dot{q}$, en la resina varía con el radio de la partícula, por lo que tiene que relacionarse con la concentración en el seno de la partícula, q, para poder utilizar la ecuación de continuidad, por lo que podremos escribir:

$$q = \frac{3}{r_0^3}\int_0^{r_0} \dot{q} r^2\, dr \qquad [24.60]$$

donde:

r_0 = Radio de la partícula de resina [m].

$\dot{q}$ = Composición local de la partícula de resina [keq/m^3].

Para difusión binaria sin selectividad $\alpha_B^A = 1$, es posible demostrar que se cumple la siguiente relación:

$$\bar{D}_{AB} = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (Z_A Y_A + Z_B Y_B)}{Z_A Y_A \bar{D}_A + Z_B Y_B \bar{D}_B} \qquad [24.61]$$

donde:

$\bar{D}_{AB}$ = Coeficiente de interdifusión en la resina [m^2/s].
$\bar{D}_A$ = Difusividad de A en la resina [m^2/s].
$\bar{D}_B$ = Difusividad de B en la resina [m^2/s].
Z_A = Valencia de A.
Z_B = Valencia de B.
Y_A = Fracción equivalente de A en la resina.
Y_B = Fracción equivalente de B en la resina.

Los coeficientes de autodifusión puede variar con el tamaño de la partícula de resina, tal vez como consecuencia de la variación en la misma del grado de entrecruzamiento de enlace. Además, si la razón de los coeficientes de difusión no es mayor que dos, lo adecuado sería utilizar el valor único más bajo, para los cálculos de diseño.

Por otra parte se puede escribir lo siguiente, aun solo sea de forma aproximada:

Cuando $Y_A \ll Y_B \rightarrow \bar{D}_{AB} \cong \bar{D}_A$

$Y_A \gg Y_B \rightarrow \bar{D}_{AB} \cong \bar{D}_B$

Así:

— Cuando resina en forma B pasa a resina en forma A, la velocidad estará controlada inicialmente por el coeficiente de difusión de A.
— Y cuando la conversión prosigue, la velocidad queda controlada por el coeficiente de difusión de B.

Soldano y Bayd (1953) demuestran esta dependencia de la concentración en la resina. Puede haber una diferencia notable en las velocidades de conversión desde la forma B a la A y viceversa. Este hecho fue observado experimentalmente por Helfferich (1962) y demuestra claramente las limitaciones de la aplicación de la ley de Fick, que no puede predecir tales variaciones de velocidad.

Por otra parte, Gopala *y Col.* (1969) hicieron estudios de la cinética de sistemas ternarios llegando a la conclusión de que el coeficiente de interdifusión variable no podría expresarse simplemente en términos de los coeficientes de autodifusión.

Otras expresiones de velocidad son las siguientes

Las dificultades matemáticas asociadas a la utilización de las ecuaciones anteriores han conducido a la utilización nuevamente de un coeficiente de transferencia de materia para la resina, definido como sigue:

$$J = k_R(q_S - q) \qquad [24.62]$$

$$J = \frac{\left(\frac{4\pi r_0^3}{3}\right)\left(\frac{dq}{dt}\right)}{4\pi r_0^2} \qquad [24.63]$$

Es decir:

$$Ja_p = \frac{dq}{dt} \qquad [24.64]$$

donde:

J = Flujo [keq/(m^{2}s)].

k_R = Coeficiente de transferencia de materia referido a la partícula de resina (independiente del tiempo y de la concentración) [m/s].

q_s = Concentración en la superficie de la partícula de resina [keq/m^3].

q = Concentración en la partícula de resina [keq/m^3].

r_0 = Radio de la partícula de resina [m].

t = Tiempo [s].

a_p = Área superficial de la partícula de resina por unidad de volumen [m^2/m^3].

Para condiciones de tanque agitado con gran exceso de iones en disolución con respecto a los iones sobre la resina, se tiene:

$$k_R \cong \frac{2\pi}{3}\frac{\bar{D}}{d} \cong 6{,}6\frac{\bar{D}}{d} \qquad [24.65]$$

donde:

$\bar{D}$ = Difusividad en la resina [m^2/s].

d = Diámetro de la partícula de resina [m].

Pero más generalmente, como ha demostrado Jury (1967), se puede escribir:

$$k_R \cong 10\frac{\bar{D}}{d} \quad \text{para} \quad \frac{\bar{D}t}{r_0^2} \geqslant 0{,}1 \qquad [24.66]$$

$$k_R \cong 6{,}6\frac{\bar{D}}{d} \quad \text{Para tiempos más pequeños} \qquad [24.67]$$

Para condiciones de columna de lecho fijo, Olsen (1967) demuestra la misma aproximación de Jury, suponiendo que dq/dt es constante e independiente de la posición radical y del tiempo.

Vermeulen (1953), dedujo una expresión de velocidad para control de velocidad de la fase resina en tanque agitado discontinuo, con condición de volumen infinito (composición constante en la superficie). La aproximación al equilibrio tiene la forma siguiente:

$$f(t) = \frac{q - q_0}{q^* - q_0} \qquad [24.68]$$

y

$$f(t) = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right)\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{1}{n^2}\right)\exp\left(-\frac{4\bar{D}\pi^2 n^2 t}{d^2}\right) \cong \left(1 - \exp\left(-\frac{4\bar{D}\pi^2 n^2 t}{d^2}\right)\right)^{0.5} \qquad [24.69]$$

Luego:

$$\frac{df(t)}{\left(\frac{4\bar{D}\pi^2}{d^2}\right)dt} = [1 - [f(t)]^2]/2f(t) \qquad [24.70]$$

donde:

q = Concentracion en la resina [keq/m^3].
q_0 = Concentración inicial en la resina [keq/m^3].
q^* = Concentración de equilibrio en resina [keq/m^3].
n = Número de términos de la serie.
$\bar{D}$ = Coeficiente de interdifusión [m^2/s].
$F(t)$ = Función del tiempo.
d = Diámetro de la partícula de resina [m].

Y si $q_0 = 0$:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{4\bar{D}\pi^2}{d^2}\frac{(q_S^2 - q^2)}{2q} \qquad [24.71]$$

Ecuación más simple utilizada por Streat y Kakel (1982) para modelar la extracción de uranio, así como por Peel *y Col.* (1981) para la adsorción sobre carbón.

Para condición inicial uniforme en la resina distinta de la $q_0 = 0$, se tiene:

$$J = \left(\frac{\bar{D}\pi^2}{3d}\right)\frac{(q_S - q_0)^2 - (q - q_0)^2}{(q - q_0)} \qquad [24.72]$$

Ecuación de fuerza impulsora cuadrática que ha sido empleada en lechos fijos y en tanques agitados discontinuos.

24.7.3. Difusión en el poro

Las resinas macroporosas y de gel difieren grandemente en su estructura y la velocidad de difusión de los iones dentro de los poros puede afectar a la cinética global. Se necesitan modelos diferentes para la descripción precisa de su comportamiento. Se pueden proponer los siguientes modelos:

— Difusión única en el poro.
— Difusión en paralelo tanto en la matriz como en el poro.
— Difusión en serie tanto en la matriz como en el poro.

Liapis y Rippin (1973), proponen para difusión simultánea tanto en la matriz como en el poro la siguiente expresión:

$$(1 - e_p)\frac{\partial q}{\partial t} + e_p\frac{\partial C_p}{\partial t} = D_p e_p\left[\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r}\right)\left(\frac{\partial C_p}{\partial r}\right)\right] + \bar{D}_M\left[\left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2}\right) + \left(\frac{2}{r}\right)\frac{\partial q}{\partial r}\right] \qquad [24.73]$$

donde:

e_p = Fracción volumétrico de poro en resina.
D_p = Difusividad en poro de la resina [m^2/s].

C_p = Concentración de la disolución en el poro [keq/m^3].
$\bar{D}_M$ = Difusividad en matriz de la resina [m^2/s].

Para control de la difusión en el poro y equilibrio entre la disolución en el poro y la resina se tiene:

$$q = DC_p \qquad [24.74]$$

donde:

D = Coeficiente de distribución (q/c, o, Q/C_0).
q = Concentración en la resina [keq/m^3].
C = Concentración en la disolución [keq/m^3].
Q = Capacidad total de la resina [keq/m^3].
C_0 = Concentración total de la disolución [keq/m^3].

y

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \left(\frac{e_p D_p}{e_p + (1 - e_p)D}\right)\left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r}\right)\frac{\partial C_p}{\partial r}\right) \qquad [24.75]$$

donde:

C_p = Concentración de la disolución en el poro [keq/m^3].
t = Tiempo [s].
e_p = Fracción volumétrica de poro en la resina.
D_p = Difusividad en el poro de la resina [m^2/s].
r = Distancia radial desde el centro desde el centro de la partícula de resina [m].

Ecuación que tiene la misma forma que la correspondiente para la difusión en el gel de la resina con una difusividad efectiva.

Helfferich (1983), sugiere que los coeficientes de difusividad efectivos en la resina y en el poro están relacionados por la ecuación de Hackie y Meares (1955):

$$\bar{D}_E = D_p\left(\frac{e_p}{2 - e_p}\right)^2 \qquad [24.76]$$

donde:

$\bar{D}_E$ = Coeficiente de difusión efectivo en la resina [m^2/s].

En la bibliografía se puede encontrar difusividades efectivas en matriz y poro, en partículas porosas de resina.

24.7.4. Intercambio iónico con reacción química en la resina

Un primer intento para describir la velocidad de los procesos de intercambio iónico fue hecho en 1994 por Thomas, con una reacción química reversible de segundo orden. Aunque no fue un modelo realista, sin embargo demostró gran cantidad de las características observadas de una manera genérica en los sistemas de intercambio iónico. Así, llegó a la siguiente expresión:

$$\frac{dq_B}{dt} = k_f C_B q_A - k_B q_B C_A \qquad [24.77]$$

$$C_A + C_B = C_0 \qquad [24.78]$$

donde:

q_A = Concentración de A en la resina [keq/m^3].

q_B = Concentración de B en la resina [keq/m^3].

C_A = Concentración de A en la disolución [keq/m^3].

C_B = Concentración de B en la disolución [keq/m^3].

C_0 = Concentración total en la disolución [keq/m^3].

Liberty *y Col.* (1978) emplearon una ecuación de pseudo primer orden ($k_B = 0$) para condiciones de tanque agitado discontinuo, en las que el volumen de la disolución excede en mucho al volumen de la resina, para describir la cinética de intercambio de iones Cl^- y $SO_4^=$.

Helfferich (1965) y Jonauer *y Col.* (1985) proporcionan un examen detallado de casos en que la velocidad de intercambio iónico está afectada por la reacción química en la resina. Para el intercambio entre una resina de ácido carboxílico en la forma de hidrógeno ión con una disolución de hidróxido sódico, se puede observar como se forma una costra alrededor de la partícula de resina, costra en la forma sódica, sobre la parte del núcleo decreciente en la forma de ácido libre.

En la Figura 24.14 se da el modelo de núcleo decreciente en una partícula de resina. Helfferich dedujo la ecuación de velocidad para el caso de tanque agitado discontinuo infinito y resina de ácido carboxílico en la forma de hidrógeno ion en hidróxido sódico, se desarrollará una costra en la forma de sodio alrededor del núcleo decreciente en la forma de ácido libre, como consecuencia de la rápida conversión de los iones que se difunden respecto a las especies débilmente disociadas. Esto requiere concentraciones de disolución del orden de 0,01 M, de manera que el suministro de iones OH^- sea adecuado. Los iones hidrógeno pasarán a agua en contacto con los iones oxhidrilos en la superficie de la resina o en el interior de la misma si el hidróxido sódico la llena. No habría resistencia Donnan al hidróxido sódico en la costra interna

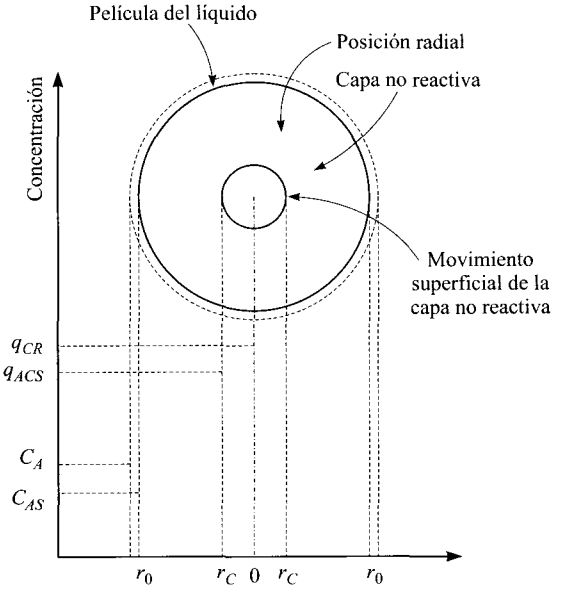


Figura 24.14. Modelo de núcleo decreciente de una partícula de resina.

de forma que las velocidades pueden incrementarse cuando se incrementa la concentración de la disolución, llegándose a la siguiente expresión:

$$\frac{dY_{Na}}{dt} = \frac{3D_{OH}C_{OH}}{Qr_0^2((1 - Y_{Na})^{-1/3} - 1)} \qquad [24.79]$$

donde:

C_{OHs} = Concentración de OH^- en la superficie de la partícula (la misma que en el seno del fluido cuando la resistencia en película es despreciable) [keq/m^3].
D_{OH^-} = Difusividad de los iones OH^- en disolución [m^2/s].
D_{OHs} = Difusividad de los iones OH^- en la superficie de la partícula [m^2/s].
Q = Capacidad de la resina [keq/m^3].
Y_{Na} = Fracción equivalente de Na^+ en la resina.
r_0 = Radio de la partícula de resina [m].

Así, los co-iones tienen su papel también en el control de la velocidad.

24.7.5. Modelo de núcleo decreciente

Es un modelo ampliamente utilizado y originariamente desarrollado para reacciones no catalíticas fluido-sólido, por O. Levenspiel (1962).

En la Figura 24.14 se muestra de forma esquematizada el mismo.

Los iones *A* tienen que difundirse a través de la película líquida externa, después a través del «lecho» ya convertido a la forma *A*, para reaccionar en la superficie del núcleo, liberando los iones *B*. Entonces, los iones *B* tienen que difundirse en dirección inversa.

Se supone:

$$\text{Velocidad de difusión} \gg \text{Velocidad de reacción superficial } (\partial q_A/\partial t)$$

Utilizando un coeficiente de difusión efectivo:

$$\bar{D}_E\left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r}\right)\frac{\partial q_A}{\partial r}\right) = 0 \quad \text{para} \quad r_c < r < r_0 \qquad [24.80]$$

donde:

$\bar{D}_E$ = Coeficiente de difusión efectivo en la resina [m^2/s].

Se han desarrollado soluciones específicas para concentración en el seno de la fase líquida, constante y para columnas de lecho fijo. En el Apartado 24.11.6 se dan algunas soluciones integradas.

24.7.6. Comentario general

De una manera genérica podríamos decir que se hace muy dificultosa siempre la identificación del mecanismo que pueda predecir el comportamiento del proceso de intercambio de iones, ya que habría que considerar en toda su extensión:

a) Difusión intrapartícula del tipo Nernst-Planck, sin reacción.
b) Reacción de intercambio con difusión de especies.

c) Partícula de resina con núcleo decreciente con o sin difusión casi estacionaria.
d) Velocidad propia de la reacción de intercambio, controlante o no.

Tendremos pues que conformarnos en muchos casos con modelos que pronostiquen lo más aproximado el proceso de intercambio.

24.8. Configuraciones de proceso

La forma de contacto donde llevar a cabo el intercambio iónico entre fase resina y fase líquida está muy relacionada con la escala del tratamiento que se desea realizar, pudiendo operarse con sistemas semicontinuos, continuos y discontinuos de acuerdo con el siguiente tipo de unidades.

24.8.1. Unidades de lecho fijo

Es la forma más común. El alimento pasa a través de un lecho de partículas de resina hasta que la composición del efluente empieza a cambiar, es decir, se alcanza la zona de «ruptura» de los componentes del alimento. Cuando solamente se intercambian cationes o aniones, puede utilizarse un único lecho. El alimento se interrumpe cuando se llega a zona de «ruptura» y el lecho se regenera.

Si no se desea interrumpir el alimento puede utilizarse un par de lechos, uno en línea y otro en regeneración. Esta configuración se representa en la Figura 24.15, y proporciona una corriente continua de alimento tratado mediante el desvío de un lecho a otro, hacia adelante o hacia atrás desde la corriente de alimentación.

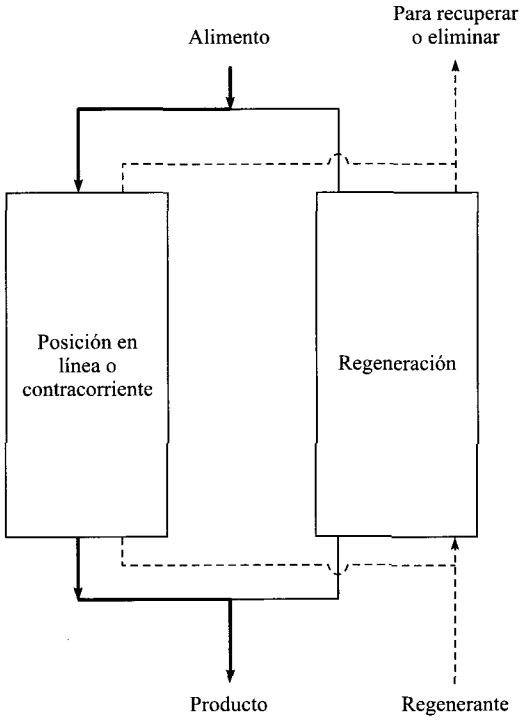


Figura 24.15. Sistema doble de intercambio iónico.

Si ambos cationes tienen que ser tratados, como es el caso de la desmineralización, se pueden utilizar los lechos de intercambio en serie, preferiblemente se utiliza un lecho mezclado de resinas de intercambio de catión y de anión.

En la Figura 24.16, se muestra un sistema de lecho mezclado. La secuencia del ciclo de lecho mezclado es la siguiente:

a) Posición en línea o corriente.
b) Retrolavado.
c) Regeneración de la resina catiónica.
d) Regeneración de la resina aniónica.
e) Remezclado del lecho.

Durante el retrolavado, el lecho de resina mezclada se fluidiza mediante un flujo ascendente de líquido de lavado y después se estabiliza en lechos separados de intercambio catiónico y aniónico respectivamente, cuando se permita que se dé la sedimentación. Este procedimiento permite segregar la resinas mezcladas de manera que puedan ser regeneradas separadamente.

Para mejorar la etapa de regeneración se puede utilizar una resina inerte de densidad intermedia en el lecho mezclado. Este procedimiento proporciona una banda de resina inerte entre las resinas de intercambio cuando las mismas son segregadas mediante el retrolavado. También este procedimiento minimiza el lavado de los lechos de resina con el regenerador equivocado. La adición de agua durante la regeneración guarda al regenerante de la entrada al lecho equivocado.

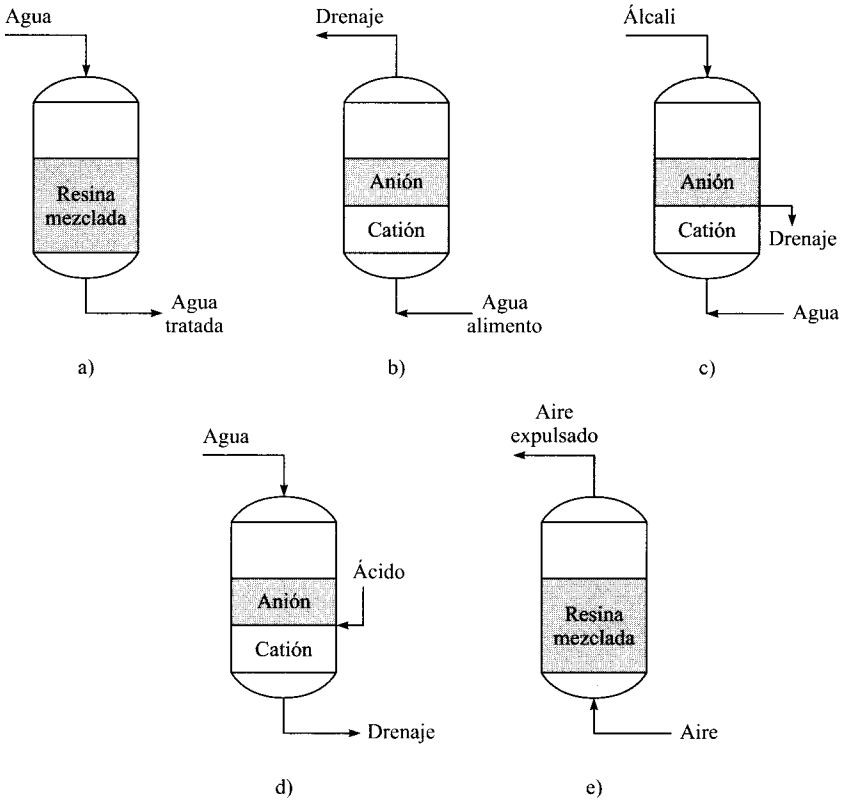


Figura 24.16. Sistema de intercambio iónico de lecho mezclado: a) Posición en línea o corriente; b) Retrolavado; c) Regeneración de la resina catiónica; d) Aniónica y e) Remezclado del lecho.

24.8.2. Unidades de lecho fluidizado

Mientras que las unidades de lecho fijo se utilizan generalmente con reservas de alimento limpio, es decir, filtrado, libre de gránulos de resina, los lechos fluidizados pueden utilizarse para tratar alimentos que contengan cantidades apreciables de partículas de resina. Sin embargo, las partículas dentro del alimento deben ser de tal tamaño y densidad que puedan pasar a través del lecho fluidizado y salir de la corriente efluente mientras deja la resina en el contenedor del lecho.

Los lechos fluidizados pueden operar en cascadas de etapas colocando varios lechos en serie. Esto se puede hacer conectando, o bien, lechos individuales en serie, o construyendo varios lechos fluidizados, en una cámara única. Este procedimiento en cascada mejora tanto el rendimiento como la recuperación, que se puede conseguir con la separación.

Se puede conseguir que el contacto entre fases se verifique en contracorriente, mediante la separación periódica para regeneración, del lecho más bajo o de fondo. Los otros lechos se bajan un nivel cada uno, mientras que la resina regenerada se añade por el tope del lecho.

24.8.3. Unidades de lecho móvil

Los diseños de las unidades de lecho móvil recientes propulsionan el lecho de resina ya sea por gravedad o mecánicamente, a través de la vasija contenedora de las partículas de resina de intercambio iónico. Se consigue un flujo continuo en contracorriente de alimento y de resina. La resina gastada al final del lecho se separa del mismo para regeneración ya sea periódica o continuamente. En el otro extremo del lecho se añade la resina regenerada.

La operación de intercambio iónico se lleva a cabo en las unidades de lecho móvil con los lechos en forma densa, en contraste con las correspondientes de lecho fluidizado en las que el intercambio se verifica en lechos menos denso al estar las partículas de resina mas separadas por fluidización.

24.8.4. Unidades de tanques agitados

El sistema de tanques agitados utiliza un impulsor de mezcla para consegir que la resina de intercambio iónico se encuentre bien mezclada en el tanque, con el alimento líquido introducido en la vasija. Este tipo de contacto puede dar solamente una etapa teórica de contacto por vasija; no obstante, mediante conexión de un determinado número de tanques agitados en serie, con sedimentación periódica de la resina y flujo en contracorriente de los líquidos tratados, se puede simular una cascada de etapas con flujo en contracorriente. Ésto es similar a la simulación con lechos fluidizados múltiples.

Periódicamente, la resina de uno de los tanques debe ser sacada de la línea y regenerada. La resina regenerada debe ser puesta de nuevo en línea, y las corrientes de alimento y producto deben moverse para acomodarse a la nueva secuencia de vasijas en línea.

24.8.5. Unidades de desionización continua

Se ha desarrollado un nuevo procedimiento para el intercambio iónico que produce una verdadera desmineralización continua utilizando la tecnología de intercambio iónico acoplada a la

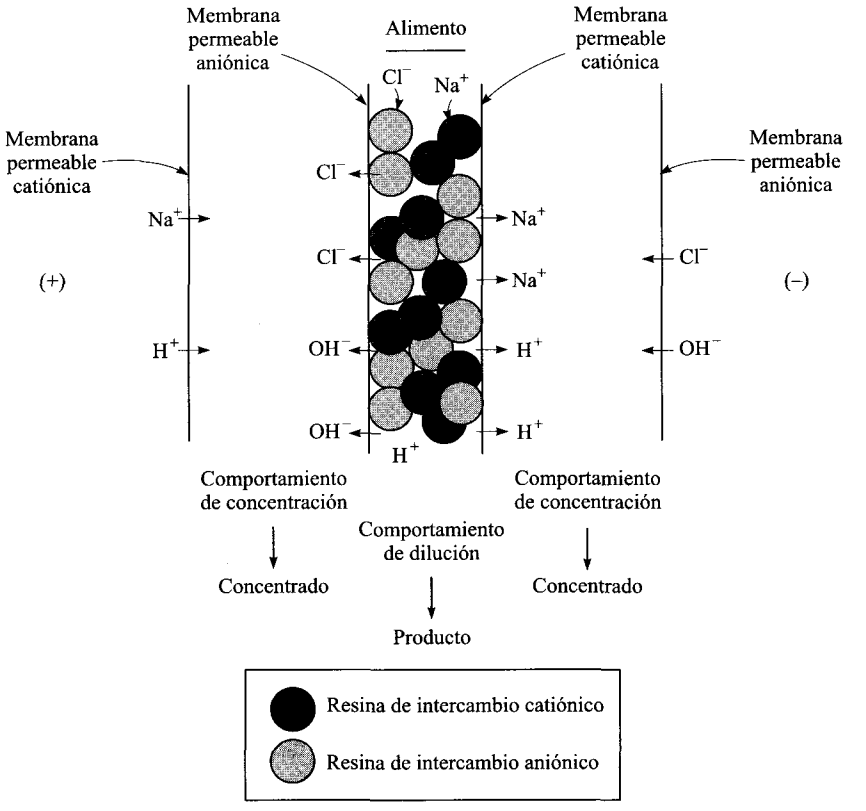


Figura 24.17. Desionización continua.

correspondiente de electrodiálisis como se ilustra en la Figura 24.17. Se caracteriza por lo siguiente:

— El lecho no se mueve ni necesita regeneración separada.
— Utiliza muchas cámaras de proceso con flujo en paralelo con desionización de lecho mezclado o compartimentos de dilución emparedados en compartimentos de concentración.
— El compartimento de desionización tiene una membrana de intercambio catiónico a un lado y otra de intercambio aniónico en el otro lado.
— La unidad básica que se repite se llama «Par de Célula» y consta de una cámara de resina y otra de concentración de ión.
— Las pilas o rímeros que constan de muchos pares de células tienen aplicado un voltaje a través de las mismas para proporcionar la movilidad del ión y la regeneración continua de la resina.
— El alimento líquido se pasa a través de las dos cámaras, de dilución y de concentración, en paralelo bajo la influencia del voltaje a través de la pila, los iones en la cámara de la resina son arrastrados dentro de la cámara de concentración adyacente.
— Como el agua dentro del compartimento de la resina se queda agotada de iones, el voltaje aplicado separa el agua en iones H^+ y OH^-. Estos iones regeneran las resinas de intercambio de catión y de anión *in situ*, consiguiéndose la desionización continua.

24.9. Ecuaciones de diseño

La mayoría de las circunstancias prácticas de la operación en planta, o de las técnicas experimentales de intercambio iónico involucran la medida o predicción de las concentraciones en función del tiempo o de la altura de la columna de resina; por lo que se hace necesario la integración de las ecuaciones de velocidad acopladas con las de balance de materia y relaciones de equilibrio, para unas condiciones límites e iniciales determinadas.

En los casos más simples, se obtienen las ecuaciones analíticas de relación entre la concentración y el tiempo o la longitud del lecho de resina y normalmente sirven para determinar los mecanismos controlantes de la velocidad del proceso en el trabajo experimental y en la ilustración clara de los efectos de ejecución en planta de las variables de diseño más importantes: caudal, capacidad de intercambio, concentración del alimento y altura de lecho, por ejemplo.

En los casos complejos se hacen necesarios métodos numéricos de resolución y se pueden utilizar para simular la planta industrial, reducir el trabajo experimental inicial y ser de posterior uso en el control de la planta. Cada situación se puede analizar en términos de condiciones limitantes de velocidad controladas por la película líquida o por la resina, u otras combinaciones de mecanismos.

La dispersión axial en el flujo del líquido y/o de la resina es otro factor que complica el diseño, de manera que el tiempo de residencia de los elementos de fluido o partículas de resina varía en un intervalo de valores.

Para la obtención de soluciones analíticas se tienen que hacer suposiciones simplificativas, por ejemplo:

$$\alpha_B^A = 1$$

Despreciar dispersión axial en el líquido, lecho relativamente poco profundo, velocidad de líquido muy baja, cinética muy lenta, etc.

La suposición de cinética muy rápida como para que se alcancen las condiciones de equilibrio es de dudosa eficacia en el diseño de cualquier tipo de equipo.

24.9.1. Ecuaciones de continuidad

En el balance de todos los componentes del sistema hay que considerar un volumen de control para el mismo. Éste puede ser: un elemento dz, de altura en un lecho fijo o móvil como se muestra en la Figura 24.18; una o varias etapas en una cascada de etapas como se muestra en la Figura 24.19, o el volumen del tanque en un tanque agitado, bien mezclado.

Suposición: Cambios de volumen no significativos.

Para un lecho empacado, con dispersión axial tanto del lado del líquido como de la resina, con flujo en contracorriente tendremos:

$$e\frac{\partial C}{\partial t} + U_L\frac{\partial C}{\partial z} - eE_L\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + Ja = 0 \qquad [24.81]$$

$$(1-e)\frac{\partial q}{\partial t} - U_R\frac{\partial q}{\partial z} - (1-e)E_R\frac{\partial^2 q}{\partial z^2} - Ja = 0 \qquad [24.82]$$

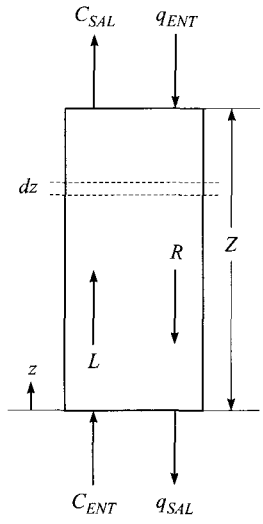


Figura 24.18. Columna diferencial.

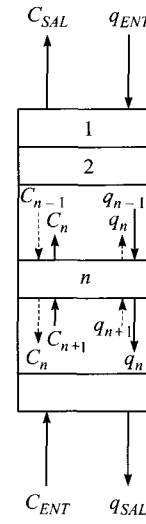


Figura 24.19. Cascada de etapas.

con:

$$a = \frac{\pi d^2}{(\pi d^3/[6(1-e)])} = \frac{6(1-e)}{d} = a_p(1-e) \qquad [24.83]$$

donde:

e = Fracción volumétrica de huecos en el lecho fijo de resina.
C = Concentración de la disolución [keq/m^3].
t = Tiempo [s].
U_L = Velocidad de líquido [m/s]: $U_L = L/A_{col}$.
L = Caudal volumétrico de líquido [m^3/s].
A_{col} = Área sécción transversal de la columna [m^2].
z = Cota variable a lo largo de la columna [m].
J = Flujo [keq/(m$^2 \cdot$ s)].
a = Área por unidad de volumen de columna [m^2/m^3].
a_p = Área por unidad de volumen de partícula [m^2/m^3].
E_L = Coeficiente de dispersión axial para el líquido [m^2/s].
q = Concentración en la resina [keq/m^3].
R = Caudal volumétrico de la resina [m^3/s].
U_R = Velocidad de la resina [m/s]: $U_R = R/A_{col}$.
E_R = Coeficiente de dispersión axial para la resina [m^2/s].
d = Diámetro de la partícula de resina [m].

Para una etapa en una columna constituida por una cascada de etapas:

$$V_L \frac{dC_n}{dt} = (1+\lambda)LC_{n+1} + \lambda LC_{n-1} - (1+2\lambda)LC_n - JaV_{st} \qquad [24.84]$$

$$V_R \frac{dq_n}{dt} = (1 + \sigma)R_{qn-1} + \sigma R q_{n+1} - (1 + 2\sigma)Rq_n + JaV_{st} \qquad [24.85]$$

donde:

V_L = Volumen de líquido [m^3].
C_n = Concentración de la disolución en etapa n [keq/m^3].
C_{n+1} = Concentración de la disolución en etapa $n + 1$ [keq/m^3].
C_{n-1} = Concentración de la disolución en etapa $n - 1$ [keq/m^3].
λ = Coeficiente de retromezcla del líquido
L = Caudal volumétrico de líquido [m^3/s].
J = Flujo [keq/(m^2)].
a = Área superficial por unidad de volumen de columna [m^2/m^3].
V_{st} = Volumen de la etapa [m^3].
V_R = Volumen de las partículas de resina [m^3].
q_n = Concentración en el interior de la partícula de resina en la etapa n [keq/m^3].
q_{n-1} = Concentración en el interior de la partícula de resina en la etapa $n - 1$ [keq/m^3].
q_{n+1} = Concentración en el interior de la partícula de resina en la etapa $n + 1$ [keq/m^3].
t = Tiempo [s].
σ = Coeficiente de retromezcla de la fase resina
R = Caudal volumétrico de resina [m^3/s].
J = Flujo [keq/($m^2 \cdot$ s)].
a = Área superficial por unidad de volumen [m^2/m^3].

Las ecuaciones anteriores se pueden modificar para describir toda las formas prácticas de contacto, líquido-resina, utilizadas tanto en el laboratorio como en la planta industrial.

24.9.2. Ecuaciones de transferencia

Los flujos, J, se expresan de acuerdo con los mecanismos controlantes y las ecuaciones apropiadas se eligirán de las ya discutidas anteriormente.

Para los casos en que se disponga de los coeficientes de transporte tanto para la fase líquida como para la fase resina, tendremos que tener en cuenta la relación entre los correspondientes coeficientes individuales y globales, que se da a continuación.

$$\frac{1}{K_{OL}} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{mk_R} \quad \text{,o,} \quad \frac{1}{K_{0R}} = \frac{1}{k_R} + \frac{m}{k_L} \qquad [24.86]$$

donde:

K_{0L} = Coeficiente global de transporte de materia referido a la fase líquida [m/s].
K_{0R} = Coeficiente global de transporte de materia referido a la fase resina [m/s].
k_L = Coeficiente individual de transporte de materia referido a la fase líquida [m/s].
k_R = Coeficiente individual de transporte de materia referido a la fase resina [m/s].
m = Pendiente de la línea de equilibrio: $Y = mX$.

Si el equilibrio es favorable, entonces m será muy grande y $K_{0L} = k^L$, a menos que k^R sea mucho menor que k^L (lo que puede ser el caso de las resinas de electrolito débil y quelante).

Para equilibrio no lineal la pendiente m, variará.

24.9.3. Relaciones de equilibrio

De una manera genérica las ecuaciones de equilibrio serán de la forma:

$$C^* = C^*(q) \quad \text{,o,} \quad q^* = q^*(C) \qquad [24.87]$$

donde:

C^* = Concentración de equilibrio de la disolución [keq/m^3].
C = Concentración de la disolución [keq/m^3].
q^* = Concentración de equilibrio de la resina [keq/m^3].
q = Concentración de la resina [keq/m^3].

y pueden utilizarse en expresiones de fuerza impulsora, o como condiciones límites en la superficie de la partícula de resina.

24.9.4. Suposiciones simplificativas

Para los sistemas mas complejos no se dispone de soluciones analíticas rigurosas, por lo que se está abocado a la suposición de restricciones simplificativas como las que se dan a continuación.

1. Sin flujo de resina en los sistemas de lecho fijo:

$$U_R = 0 \quad ; \quad R = 0 \qquad [24.88]$$

2. Establecimiento de condiciones asintóticas.
3. Sin dispersión axial o retromezcla:

$$E^L = 0 \quad ; \quad E_R = 0 \quad ; \quad \lambda = 0 \quad ; \quad \sigma = 0 \qquad [24.89]$$

4. Operación con flujo en contracorriente en estado estacionario:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad ; \quad \frac{dC_n}{dt} = 0 \quad ; \quad \frac{dq_n}{dt} = 0 \qquad [24.90]$$

5. Coeficientes de transporte independientes del tiempo y de la concentración.
6. Las ecuaciones de velocidad en sistemas multicomponentes se consideran independientes unas de otras.
7. Equilibrio local: $C = C^*$ [24.90]
8. Para los sistemas de tanques agitados discontinuos, con concentración espacialmente uniforme:

$$U_L = 0 \quad ; \quad U_R = 0 \quad ; \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \qquad [24.92]$$

9. En lechos fluidizados poco profundos:

Buena mezcla de la resina: $$\frac{\partial q}{\partial z} = 0 \qquad [24.93]$$

Líquido en situación intermedia:

Ni bien mezclado: $$E_L = \infty \quad ; \quad \text{o,} \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \qquad [24.94]$$

Ni flujo tapón: $$E_L = 0 \qquad [24.95]$$

24.10. Diseño de aparatos con flujo continuo en contracorriente

En términos de productividad y eficacia, este tipo de contacto es superior a cualquier otro esquema de contacto.

Las dificultades encontradas están en la mezcla axial de ambas fases, la desviación del flujo tapón, la formación de canales, etc., la segregación de la resina por tamaños (en lechos fluidizados), etc.

Entre las aplicaciones tenemos:

Recuperación de uranio de disoluciones muy diluidas, recuperación de oro de lixiviados de residuos, etc.

La elección del tipo de aparato depende de los resultados de laboratorio sobre la cinética y el equilibrio.

Los equipos disponibles pueden ser:

— Diferencial (lecho móvil).
— En cascada de etapas (de tanques agitados, o de lechos fluidizados).

Puesto que la operación es en estado estacionario, se tiene:

$$\frac{dC_n}{dt} = 0 \quad ; \quad \frac{dq_n}{dt} = 0 \qquad [24.89]$$

Con respecto a los aspectos hidrodinámicos tenemos:

En lecho móvil, el volumen de huecos, o mejor, la fracción volumétrica de huecos $\cong$ a la fracción volumétrica de huecos en lecho fijo.

La razón $$\frac{Q}{C_0} \cong \text{Razón de líquido a resina} \qquad [24.96]$$

donde:

Q = Capacidad de la resina [keq/m^3].

C_0 = Concentración total de la disolución [keq/m^3].

Si $$\frac{Q}{C_0}\uparrow \Rightarrow \left\{\begin{array}{l}\text{Los efectos de flujo de resina, sobre la} \\ \text{mezcla axial de líquido se desprecian}\end{array}\right\} \qquad [24.97]$$

En lechos fluidizados, probablemente deban utilizarse sólo para altas razones de flujo de líquido a resina. La introducción y separación de la resina puede incrementar también la mexcla axial en el tope y en el fondo del lecho.

En sistemas de tanques bien mezclados la razón de volúmenes de líquido a resina se ajustará a la razón de velocidades de flujo, por lo que la retención de resina puede minimizarse en el caso de flujo continuo de ambas fases.

La retromezcla de líquido desde un tanque a otro dependerá del método de transporte de resina.

Por otra parte a, se puede estimar a partir de la fracción volumétrica de líquido.

24.10.1. Equipo diferencial

24.10.1.1. Controla la velocidad de difusión en la película líquida. No hay mezcla axial

Para difusión en la película en estado estacionario, disponiendo del coeficiente de transferencia k_L, el flujo de materia viene expresado por la siguiente relación:

$$J = k_L(C - C_S) \qquad [24.35]$$

donde:

J = Flujo [keq/m^3].

k_L = Coeficiente de transferencia de materia individual del lado del líquido [m/s].

C = Concentración de la disolución [keq/m^3].

C_S = Concentración de la disolución en contacto con la superficie de la partícula de resina [keq/m^3].

La ecuación de continuidad se simplifica como sigue:

$$e\cancelto{0}{\frac{\partial C}{\partial t}} + U_L\frac{\partial C}{\partial z} - eE_L\cancelto{0}{\frac{\partial c^2}{\partial z^2}} + Ja = 0 \quad \therefore$$

$$U_L\frac{dC}{dz} = -Ja = -k_L(C - C_S)a \qquad [24.98]$$

También la podemos deducir a partir del siguiente balance de materia, igualado a la ecuación de transferencia:

$$-L\,dC = k_L(C - C_S)\,dA_{\text{int}} \qquad [24.99]$$

con:

$$dA_{\text{int}} = aA_{\text{col}}\,dz \qquad [24.100]$$

Por lo que:

$$-L\,dC = k_L(C - C_S)aA_{\text{col}}\,dz \quad \therefore \quad \frac{L}{A_{\text{col}}}\frac{dC}{dz} = -k_L(C - C_S)a \qquad [24.101]$$

donde:

U_L = Velocidad del líquido [m/s]: $U_L = \dfrac{L}{A_{\text{col}}}$ [24.102]

L = Caudal volumétrico del líquido [m^3/s].

A_{col} = Área sección transversal de la columna [m^2].

z = Cota a lo largo de la columna [m].

a = Área superficial por unidad de volumen de columna [m^2/m^3]

A_{int} = Área interfacial total [m^2].

Si U_L, k_L y a, constantes:

$$dz = \frac{U_L}{k_L a}\frac{dC}{C - C_S} \quad \Rightarrow \quad z = \frac{u_L}{k_L a}\int_{C_{SAL}}^{C_{ENT}} \frac{dC}{C - C_S} \qquad [24.103]$$

donde:

C_{ENT} = Concentración de la disolución entrante [keq/m^3].

C_{SAL} = Concentración de la disolución saliente [keq/m^3].

La concentración C_S se toma como la de equilibrio con q_S, concentración en la superficie de la resina, así que se necesita la relación de equilibrio adecuada.

Un balance de materia nos llevaría a la siguiente ecuación:

$$U_L dC = U_R dq \quad \Rightarrow \quad U_L(C_{ENT} - C) = U_R(q_{SAL} - q) \qquad [24.104]$$

donde:

U_R = Velocidad de la resina [m/s]: $U_R = \dfrac{R}{A_{col}}$

R = Caudal volumétrico de la resina [m^3/s].

q_{SAL} = Concentración en partícula de resina saliente [keq/m^3].

q = Concentración en partícula de resina variable [keq/m^3].

Si velocidad de difusión en película de líquido $\ll$ que velocidad de difusión en partícula de resina:

$$q_S = q$$

Si $\alpha_B^A = 1$, son posibles relaciones analíticas simples. La altura de lecho requerida, z, se obtiene integrando:

$$z = \frac{u_L}{k_L a}\frac{C_{ENT} - C_{SAL}}{\Delta C_{ml}} \qquad [24.105]$$

$$\Delta C_{ml} = \frac{b - c}{\ln\left(\dfrac{b}{c}\right)} \begin{cases} b = C_{Ent} - \dfrac{q_{Sal}C_0}{Q} \\ c = C_{Sal} - \dfrac{q_{Ent}C_0}{Q} \end{cases} \qquad [24.106]$$

Si $C_S = 0$:

$$z = \frac{u_L}{k_L a}\ln\left(\frac{C_{ENT}}{C_{SAL}}\right) \qquad [24.107]$$

Ecuación que se ha adaptado muy bien en la extracción del cobre en un lecho móvil.

Se mejoraría el diseño considerando k_L variable con la composición y determinando $k_L = D/\delta$ a partir de una correlación.

24.10.1.2. Controla la velocidad de difusión en la resina. No hay mezcla axial

Si se dispone de un coeficiente individual de transferencia de materia referido a la fase resina se operará de forma análoga, como sigue:

$$J = k_R(q_S - q) \qquad [24.61]$$

donde:

k_R = Coeficiente de transferencia de materia, individual del lado de la resina [m/s].
q_s = Concentración en superficie de la partícula de resina [keq/m^3].
q = Concentración en la partícula de resina variable [keq/m^3].

La ecuación de continuidad se simplifica como sigue:

$$(1-e)\cancelto{0}{\frac{\partial q}{\partial t}} - U_R\frac{\partial q}{\partial z} - (1-e)E_R\cancelto{0}{\frac{\partial^2 q}{\partial z^2}} - Ja = 0 \quad \therefore$$

$$\therefore \quad -U_R\frac{dq}{dz} = Ja \quad \therefore \quad \frac{dq}{dz} = -\frac{Ja}{U_R} = -\frac{k_R a}{U_R}(q_S - q) \qquad [24.108]$$

$$\therefore \quad dz = -\frac{U_R}{k_R a}\frac{dq}{q_s - q} \quad \Rightarrow \quad z = \frac{U_R}{k_R a}\int_{q_{ent}}^{q_{sal}}\frac{dq}{q_s - q} \qquad [24.109]$$

donde:

q_{SAL} = Concentración en la partícula de resina saliente [keq/m^3].
q = Concentración en la partícula de resina variable [keq/m^3].

q_S se evalúa de forma análoga que en el caso de control de la película líquida, al estar en equilibrrio con el valor local de la concentración de la disolución en contacto con la superficie de la partícula de resina, C_S.

Si k_R, variable, de la forma:

$$k_R = \frac{10\ \bar{D}_A\bar{D}_B}{d}\frac{(Z_A^2 q_A + Z_B^2 q_B)}{(Z_A^2 q_A\bar{D}_A + Z_B^2 q_B\bar{D}_B)} \qquad [24.110]$$

donde:

$\bar{D}_A$ = Difusividad de A en la resina [m^2/s].
$\bar{D}_B$ = Difusividad de B en la resina [m^2/s].
d = Diámetro de la partícula de resina [m].
q_A = Concentración de A en la resina [keq/m^3].
q_B = Concentración de B en la resina [keq/m^3].
Z_A = Valencia de A.
Z_B = Valencia de B.
q_{AS} = Concentración de A en superficie de la partícula de resina [keq/m^3].

se llegaría a la siguiente expresión:

$$z = \frac{U_R d}{10 a \bar{D}_A \bar{D}_B} \int_{q_{ENT}}^{q_{SAL}} \frac{(Z_A^2 q_A \bar{D}_A + Z_B^2 q_B \bar{D}_B)\, dq_A}{(Z_A^2 q_A + Z_B^2 q_B)(q_{AS} - q_A)} \qquad [24.111]$$

Se podría también haber utilizado la ecuación de Vermeulen de fuerza impulsora cuadrática para mejorar los resultados anteriores.

24.10.1.3. Sin control en la película líquida y en la partícula de resina. No hay mezcla axial

Hiester *y Col.* (1954) han utilizado un coeficiente de transferencia de materia global para el intercambio iónico a nivel de trazas con línea de equilibrio recta. Recordando la relación entre coeficientes individuales y globales para la transferencia de materia:

$$\frac{1}{K_{0L}} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{D k_R} \qquad [24.112]$$

donde:

K_{0L} = Coeficiente global de transferencia de materia del lado del líquido [m/s].
k_L = Coeficiente individual de transferencia de materia del lado del líquido [m/s].
k_R = Coeficiente individual de transferencia de materia del lado de la resina [m/s].
D = Coeficiente de distribución (q/C, o, Q/C_0).
q = Concentración en partícula de resina [keq/m^3].
C = Concentración en la disolución [keq/m^3].
Q = Capacidad total de la resina [keq/m^3].
C_0 = Concentración total de la disolución [keq/m^3].

Donde la distribución de equilibrio es de la forma:

$$q = DC \qquad [24.113]$$

tendríamos:

$$K_{0L} a (C - C^*)\, dz = U_L\, dC \quad \therefore \quad dz = \frac{U_L}{K_{0L} a} \frac{dC}{C - C^*}$$

$$\Rightarrow \quad z = \frac{U_L}{K_{0L} a} \int_{C_{SAL}}^{C_{ENT}} \frac{dc}{C - C^*} \qquad [24.114]$$

donde:

C^* = Concentración de equilibrio de la disolución [keq/m^3](C^* está en equilibrio con el valor local de q).

Olsen (1967) para equilibrio no lineal ha utilizado la expresión:

$$z = \frac{U_L}{a} \int_{C_{SAL}}^{C_{ENT}} \frac{dc}{k_L (C - C_S)} + \frac{U_R}{a} \int_{q_{ENT}}^{q_{SAL}} \frac{dq}{k_R (q_s - q)} \qquad [24.115]$$

24.10.2. Equipo de cascada de etapas

Controla la velocidad de difusión en la película. No hay retroflujos en las corrientes entre etapas.

En la mayoría de los trabajos dados a conocer, la ecuación de diseño se escribe en términos de un coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase líquida. Igualando un término de balance de materia al correspondiente de transferencia se llegaría a la siguiente ecuación:

$$L(C_{n+1} - C_n) = K_{0L}aV_{st}(C_n - C_n^*) \qquad [24.116]$$

donde:

L = Caudal volumétrico líquido [m^3/s].
C_{n+1} = Concentración de la disolución en etapa $n + 1$ [keq/m^3].
C_n^* = Concentración de la disolución en equilibrio, en etapa n [keq/m^3].
K_{0L} = Coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase líquida [m/s].
a = Área superficial por unidad de volumen del equipo [m^2/m^3].
V_{st} = Volumen de la etapa [m^3].

Un balance de materia en un tramo de la columna nos llevaría a la siguiente expresión:

$$L(C_{SAL} - C_{n+1}) = R(q_{ENT} - q_n) \qquad [24.117]$$

donde:

C_{SAL} = Concentración de la disolución saliente [keq/m^3].
q_{ENT} = Concentración de la resina entrante [keq/m^3].
q_n = Concentración en la resina variable, en etapa n [keq/m^3].

Por otra parte, la relación de equilibrio se podría expresar genéricamente de la forma siguiente:

$$C_n^* = C_n^*(q_n) \qquad [24.118]$$

Para equilibrio lineal, se llegaría a:

$$C_n = \left\{ fN_{0l}\left(\left(\frac{R}{L}\right)q_{Ent} - C_{Sal}\right) + (1 + fN_{0l})C_{n+1} \right\} \frac{1}{[1 + N_{0l}]} \qquad [24.119]$$

con:

$$f = \frac{LC_0}{RQ} \qquad [24.120]$$

$$N_{0L} = \frac{K_{0L}aV_{st}}{L} \qquad [24.121]$$

donde:

C_0 = Concentración total de la disolución [keq/m^3].
R = Caudal volumétrico de la resina [m^3/s].
Q = Capacidad total de la resina [keq/m^3].

Simplificando la expresión:

$$C_n = \gamma + \beta C_{n+1} \qquad [24.122]$$

donde:

$$\gamma = \left(1 - \left(\frac{q_{SAL}}{Q}\right)\right)^{1/3} \text{ (Coeficiente)} \qquad [24.123]$$

β = Coeficiente.

y aplicando a cada etapa a su vez, quedaría:

$$C_{SAL} = \gamma\left(\frac{(\beta^n - 1)}{(\beta - 1)}\right) + \beta^n C_{ENT} \qquad [24.124]$$

Ecuación que puede dar n, con C_{SAL}, C_{ENT} y q_{ENT} especificado. n debe ser un número entero.

El tamaño de cada una de las n etapas, V_{st}, se especifica en la definición de N_{0L}.

Para $C_n^* = 0$, $f = 0$:

$$C_{SAL} = \left(\frac{1}{(1 + N_{0L})}\right)^n C_{ENT} \qquad [24.125]$$

Para equilibrio no lineal se requieren métodos de cálculo numérico o técnicas gráficas.

En el primer caso tendríamos que recorrer las siguientes etapas:

1. Partiendo de la disolución alimento, final de la serie de etapas (las concentraciones terminales están especificadas), se utiliza la relación de equilibrio para encontrar la composición de la disolución, en equilibrio con la composición de salida de la resina.
2. Se utiliza la ecuación de diseño para encontrar la composición de la disolución que deja la etapa.
3. El balance de materia en una etapa da la composición de la resina entrante a la etapa.
4. Se repite el procedimiento hasta que las concentraciones terminales en el otro extremo de la serie de etapas, sean aceptables.
5. Se requiere el ajuste del volumen de la etapa, V_{st}, para encontrar la solución satisfactoria.

En el segundo caso, como método gráfico de cálculo, puede utilizarse la técnica gráfica etapa a etapa de McCabe-Thiele, junto con una eficacia de etapa de Murphree sobre la fase líquida.

Recordando las ecuaciones siguientes:

$$E_{ML} = \frac{\left(\frac{K_{0L}aV_{st}}{L}\right)}{\left(1 + \frac{K_{0L}aV_{st}}{L}\right)} \quad ; \quad E_{ML} = \frac{C_{n+1} - C_n}{C_{n+1} - C_n^*} \qquad [24.126]$$

donde:

E_{ML} = Eficacia de Murphree basada en la fase líquida.

C_n^* = Concentración de equilibrio de la disolución etapa n [keq/m^3].

Para equilibrio no lineal, K_{0L} y E_{ML} variarán.

Se puede notar que V_{st}/L se puede escribir de la forma siguiente:

$$\frac{V_{st}}{L} = \frac{V_L}{L} = \tau \qquad [24.127]$$

donde:

V_{st} = Volumen de la etapa [m^3].

V_L = Volumen del líquido en la etapa [m^3].

L = Caudal volumétrico de líquido [m^3/s].

τ = Tiempo de residencia del líquido en la etapa.

Para el caso de plantas en funcionamiento en las que C_{ENT}, q_{ENT} y n estén especificados, los cálculos por tanteos permitirán determinar C_{SAL}.

Thomas (1980) da una solución matricial simple para C_{SAL}. El método es adecuado para el intercambio iónico a nivel de trazas, entonces el factor de extracción es:

$$f = \frac{L}{DR} \qquad [24.128]$$

donde:

L = Caudal volumétrico de líquido [m^3/s].

R = Caudal volumétrico de resina [m^3/s].

D = Coeficiente de distribución (q/c, o, Q/C_0).

Hay que tener en cuenta que el intercambio de ión multicomponente se puede analizar si los coeficientes de distribución son independientes unos de otros.

24.11. Contacto discontinuo

Los procesos en discontinuo tienen poca importancia industrial pero son de considerable interés para la determinación del mecanismo cinético y de los coeficientes de velocidad.

Los cálculos se simplifican al considerar una vasija agitada y bien mezclada, tal que la composición de la disolución o de la resina en cualquier punto serían las mismas, respectivamente y que además se cumple:

$$V_L C_0 \gg V_R Q \qquad [24.129]$$

donde:

V_L = Volumen de líquido [m^3].

V_R = Volumen de las partículas de resina [m^3].

C_0 = Concentración total de la disolución [keq/m^3].

Q = Capacidad total de la resina [keq/m^3].

Lo que significa que la concentración de la resina en la superficie de la partícula está en equilibrio con la concentración de la disolución en contacto.

Estas condiciones se describen como de «tanque discontinuo infinito o de volumen de disolución infinito».

Si controla la difusión en la película líquida la cinética de intercambio iónico, la turbulencia afectará al espesor, δ, de la película sobre la partícula de resina y de aquí que también al coeficiente de transferencia de materia en la película líquida si la velocidad de intercambio iónico se incrementa con la agitación, es signo de control de la difusión en la película líquida.

Si la agitación es lo suficientemente intensa, la velocidad de intercambio iónico puede hacerse independientemente de la velocidad de agitación y es entonces cuando se considera que la velocidad está determinada por la difusión en la partícula de resina.

24.11.1. Difusión en la película líquida con intercambio binario de iones de igual carga

La ecuación de velocidad para intercambio isotópico con $\alpha_B^A = 1$, puede describirse mediante la ley de Fick con coeficiente de difusión constante:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial z} \qquad [24.130]$$

donde:

J = Flujo [keq/(m^2 · s)].
D = Difusividad en la disolución [m^2/s].
C = Concentración en la disolución [keq/m^3].
z = Distancia [m].

Y se ha aplicado a una película hipotética de líquido de espesor δ, sobre la superficie de la partícula, y en la que existe gradiente de concentración lineal, por lo que podemos escribir:

$$J = \frac{D}{\delta} (C - C_S) \qquad [24.131]$$

donde:

C_S = Concentración de la disolución en la superficie de la partícula [keq/m^3].

Como se verifica que:

$$\delta \ll d \text{ (Diámetro partícula)} \Rightarrow \text{Película plana}$$

$$\left\{ \begin{array}{c} \delta \text{ entre } 10^{-4} - 10^{-5} \text{ m} \\ d \cong 10^{-3} \text{ m} \end{array} \right\}$$

La película se considera como plana, por ser el espesor de la película δ relativamente pequeño comparado con el diámetro de la partícula de resina, d.

Al considerarse geometría esférica, la composición de la partícula de resina cambia de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\frac{\pi d^3}{6} \frac{dq}{dt} = (\pi d^2) J \qquad [24.132]$$

Puesto que el equilibrio se mantiene en la superficie de la partícula y $\alpha_B^A = 1$, se tiene:

$$\frac{q_S}{Q} = \frac{C_S}{C_0}$$

donde:

q_S = Concentración en la superficie de la resina [keq/m^3].

Q = Capacidad total en la resina [keq/m^3].

C_0 = Concentración total de la disolución [keq/m^3].

Estas ecuaciones se resuelven para composición inicial uniforme en la resina, q_0, de un solo ión y líquido en la superficie de la partícula de resina en equilibrio con la resina. Para condiciones de volumen de disolución infinito, la composición en el seno de la disolución permanece esencialmente constante y convenientemente con valor nulo en el ión que se encuentre inicialmente en la resina. De aquí que se llegue a la siguiente expresión:

$$f(t) = 1 - \exp\left(-\frac{6DC_0t}{d \cdot \delta \cdot Q}\right) \qquad [24.133]$$

donde:

$f(t)$ = Aproximación fraccional al equilibrio.

t = Tiempo [s].

d = Diámetro de la partícula de resina [m].

La condición en la superficie de la partícula de resina cambia de acuerdo con la siguiente expresión:

$$V_L(\text{m}^3\,\text{l})C(t)\left(\frac{\text{keq}}{\text{m}^3\,\text{l}}\right) = V_R(\text{m}^3\ \text{Resina})[q_0 - q(t)]\left(\frac{\text{keq}}{\text{m}^3\,\text{l}}\right) \quad \therefore V_L C(t) = V_R[q_0 - q(t)] \qquad [24.134]$$

donde:

V_L = Volumen de líquido [m^3].

V_R = Volumen de resina [m^3].

$C(t)$ = Concentración de la disolución en función del tiempo [keq/m^3].

$q(t)$ = Concentración de la resina en función del tiempo [keq/m^3].

q_0 = Concentración inicial de la resina [keq/m^3].

Entonces la aproximación fraccional al equilibrio viene expresada en la forma siguiente:

$$f(t) = 1 - \exp\left(-\frac{6Dt(V_RQ + V_LC_0)}{d \cdot \delta \cdot Q \cdot V_L}\right) \qquad [24.135]$$

24.11.2. Difusión en la película líquida para intercambio binario de iones de distinta carga

Aunque la Ley de Fick pueda utilizarse para ajustar datos de velocidad se pueden observar velocidades diferentes para direcciones diferentes. Se tendría que utilizar la ecuación de Nernst-Planck para calcular $f(t)$, cuando los coeficientes de difusión varían con la composición de la disolución. Se han dado diversas soluciones analíticas para condiciones específicas de utilidad limitada. Así se tiene:

HELFFERICH (1962):

Para α_B^A dado; tanque agitado discontinuo infinito; igual movilidad iónica; ión B inicialmente en la disolución:

$$\ln[1 - f(t)] + \left(1 - \frac{1}{\alpha_B^A}\right) f(t) = -\frac{6DC_0 t}{d \cdot \delta \cdot Q \cdot \alpha_B^A} \qquad [24.136]$$

y el tiempo medio para la aproximación de equilibrio dado por la siguiente expresión:

$$t_{0,5} = (0{,}167 + 0{,}064\alpha_B^A)\frac{d \cdot \delta \cdot Q}{2 \cdot D \cdot C_0} \qquad [24.137]$$

Es decir:

$$t_{0,5} \propto d$$

$$t_{0,5} \propto \frac{1}{C_0}$$

Se puede observar como el tiempo medio, $t_{0,5}$ es proporcional al diámetro de la partícula de resina d e inversamente proporcional a la concentración total de la disolución, C_0.

24.11.3. Intercambio binario de iones de igual carga controlado por la difusión en la resina

Las condiciones de equilibrio no selectivo de nuevo incumben al intercambio no isotópico. La ecuación a considerar será:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \bar{D}\left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r}\right)\frac{\partial q}{\partial r}\right) \qquad [24.138]$$

donde:

$\bar{D}$ = Difusividad en la resina [m^2/s].

r = Distancia radial desde el centro de la partícula de resina [m].

q = Concentración en la resina variable [keq/m^3].

Suposiciones:

Composición uniforme en la resina.

Condiciones de tanque agitado discontinuo infinito.

Concentración en superficie de la partícula = Concentración en el seno de la disolución.

La concentración media en la partícula se relaciona con la concentración local $\dot{q}$ por la expresión siguiente:

$$q = \left(\frac{3}{r_0^3}\right)\int_0^{r_0} \dot{q} \cdot r^2 \, dr \qquad [24.59]$$

y

$$(1 - e)\frac{dq}{dt} = J \cdot a \qquad [24.139]$$

donde:

r_0 = Radio partícula en la resina [m].
e = Fracción volumétrica de huecos en lecho de resina.
a = Área superficial por unidad de volumen de equipo [m^2/m^3].

Así la aproximación al equilibrio se da por Crank (1964) en la forma siguiente:

$$f(t) = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp\left(-\frac{4\bar{D}\pi^2 n^2 t}{d^2}\right) \qquad [24.140]$$

o por la correspondiente de Vermeulen (1953),

$$f(t) = \left(1 - \exp\left(-\frac{4D\pi^2 t}{d^2}\right)\right)^{0,5} \qquad [24.141]$$

o de forma aproximada:

$$f(t) \cong \left(\frac{6}{\pi}\right)\left(\frac{4D\pi^2 t}{d^2}\right)^{0,5} \qquad [24.142]$$

Esta ecuación se utiliza a veces como test de dependencia de la función $f(t)$ con $t^{0,5}$, o , d, para mostrar el control de la velocidad de difusión en la resina.

$$\left.\begin{array}{rcl} f(t) & \propto & t^{0,5} \\ f(t) & \propto & \left(\dfrac{1}{d^2}\right)^{0,5} = d^{-1} \end{array}\right\} \quad \left\{\begin{array}{c} \text{Control de la velocidad} \\ \text{de difusión en partículas de resinas} \end{array}\right\}$$

Por otra parte la vida media o tiempo de vida medio viene dado por la siguiente expresión:

$$t_{0,5} = 0{,}0075 \frac{d^2}{\bar{D}} \qquad [24.143]$$

Es decir:

$$t_{0,5} \propto d^2 \{\text{Control de la velocidad de difusión en la resina}\} \qquad [24.144]$$

De manera que un buen test para el control de la difusión en la resina es la dependencia de $t_{0,5}$ sobre d^2, mas bien que sobre d, como para la cinética controlada por la difusión en la película líquida. No habría por consiguiente dependencia sobre la velocidad de agitación.

Otra alternativa de solución es la correspondiente de Dedrick y Beckman (1967) para el caso de tanque agitado discontinuo infinito, equilibrio irreversible y difusión en el poro que también puede ser utilizada para difusión en la matriz. Ésta es la siguiente:

$$\frac{D_p e_p C_0 t}{r_0^2 \cdot Q} = \frac{3 - 3(1-y)^{2/3} - 2y}{6} \qquad [24.145]$$

donde:

D_p = Difusividad en el poro de la resina [m^2/s].
e_p = Fracción volumétrica de hueco de poro en la resina.
y = Fracción equivalente en la resina.

La condición límite en la interfase viene dada por la expresión siguiente:

$$q_s(t) = \frac{6V_R Q}{dV_L C_0} \int_0^t J(t)\, dt \qquad [24.146]$$

donde:

$q_s(t)$ = Concentración en superficie de la resina variable con el tiempo [keq/m^3].
$J(t)$ = Flujo función del tiempo [keq/(m^2 · s)].

Y para condiciones iniciales uniformes:

$$f(t) = 1 - \left(\frac{2}{3w}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mu_n^2 \theta)}{\left(\frac{1 + \mu_n^2}{9w(w+1)}\right)} \qquad [24.147]$$

con:

$$w = \frac{V_R Q}{V_L C_0} \qquad [24.148]$$

$$\theta = \frac{4\bar{D}t}{d^2} \qquad [24.149]$$

μ^n, son las raices de la ecuación:

$$\mu_n \operatorname{Cot} \mu_n = 1 + \frac{\mu_n^2}{3w} \qquad [24.150]$$

La convergencia es pobre para $\theta < 0{,}01$.

24.11.4. Comparación de tiempos medios

Para condiciones de volumen de disolución infinito, con B inicialmente en la disolución e intercambio de iones de igual movilidad, se pueden comparar los tiempos medios de los dos posibles procesos controlantes de difusión en la película y de difusión en la resina, como sigue:

Control difusión en la película: $$t_{0,5} = (0{,}167 + 0{,}064\alpha_B^A) \frac{d \cdot \delta \cdot Q}{2 \cdot D \cdot C_0} \qquad [24.136]$$

Control difusión en la partícula de resina: $$t_{0,5} = 0{,}0075 \frac{d^2}{\bar{D}} \qquad [24.142]$$

Y dividiendo miembro a miembro se tiene:

$$\mathbb{R} = \frac{(t_{0,5})_{\text{pel}}}{(t_{0,5})_{\text{res}}} = \frac{(0{,}167 + 0{,}064\alpha_B^A \dfrac{d \cdot \delta \cdot Q}{2 \cdot D \cdot C_0}}{0{,}0075 \dfrac{d^2}{\bar{D}}} = \frac{(0{,}167 + 0{,}064\alpha_B^A)\delta \cdot Q \cdot \bar{D}}{0{,}015 D \cdot C_0 \cdot d} \qquad [24.151]$$

Verificándose:

Si $\mathbb{R} > 1$: Velocidad de difusión en película líquida, controlante.
Si $\mathbb{R} < 1$: Velocidad de difusión en la partícula de resina, controlante.

Si la difusión en la película líquida es controlante, esa razón $\mathbb{R} > 1$ puede exceder ampliamente de la unidad.

Para el caso de separación altamente selectiva de B, de la disolución se tiene $\alpha_B^A = 0$, y es entonces posible el control de la velocidad de difusión en la resina aún para concentraciones bajas en la disolución. Las resinas de ácido débil y de base débil, así como las quelantes pueden mostrar este efecto.

24.11.5. Intercambio binario de iones de diferente carga controlado por la difusión en la resina

La ecuación representativa del sistema tomaría la forma siguiente:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \left(\frac{1}{r^2}\right)\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \bar{D}_{AB}\frac{\partial q}{\partial r}\right) \qquad [24.152]$$

Con $\bar{D}_{AB}$ dado por la siguiente ecuación:

$$\bar{D}_{AB} = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (Z_A Y_A + Z_B Y_B)}{Z_A Y_A \bar{D}_A + Z_B Y_B \bar{D}_B} \qquad [24.60]$$

donde:

$\bar{D}_{AB}$ = Coeficiente de interdifusión de A y B en la resina [m^2/s].
$\bar{D}_A$ = Coeficiente de difusión de A en la resina [m^2/s].
$\bar{D}_B$ = Coeficiente de difusión de B en la resina [m^2/s].
Z_A = Valencia de A.
Z_B = Valencia de B.
Y_A = Fracción equivalente de A en resina.
Y_B = Fracción equivalente de B en la resina.

Se requiere solución numérica, debido a la no linealidad de la ecuación.

24.11.6. Intercambio binario sin control por parte de la película líquida o de la partícula de resina

Los procesos de intercambio comienzan con el control en la película líquida pasando después a resistencias comparables entre la de la película líquida y la de la partícula de resina, de manera que en muchos casos las dos resistencia a la transferencia de materia, deben ser tenidas en cuenta.

Kataoka *y Col.* (1974) dan una ecuación para el caso de tanques agitados discontinuos infinitos de igual movilidad de iones; condiciones isotermas, y perfil de concentración en la película lineal:

$$f(t) = 1 - 6\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\beta^2 \exp(-\mu_n^2\theta)}{\mu_n^2(\mu_n^2 + \beta(\beta - 1)}} \qquad [24.153]$$

con:

$$\theta = \frac{4\bar{D}t}{d^2} \qquad [24.148]$$

$$\beta = \frac{k_L d}{2\bar{D}D} \qquad [24.154]$$

donde:

μ_m = Son las raíces de: $1 - \beta = \mu_n \cot(\mu_n)$ [24.155]

k_L = Coeficiente individual de transferencia de materia referido a la fase líquida [m/s].

$\bar{D}$ = Difusividad en partícula de resina [m^2/s].

D = Coeficiente de distribución (q/C, o, Q/C_0).

24.11.7. Modelo de núcleo decreciente

Este modelo resulta de interés particular cuando la selectividad es alta (equilibrio irreversible) y la velocidad puede ser controlada por la difusión en la partícula de resina. Los iones A entrantes reaccionan con la resina y producen iones B que se moverán hacia fuera de la partícula de resina. La reacción se puede expresar como sigue:

$$wA + R \rightarrow B$$

Si se supone:

$$\text{estado pseudoestacionario: } \frac{\partial q}{\partial t} = 0$$

así que la ecuación puede integrarse para la costra externa:

$$\bar{D}_E\left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r}\right)\frac{\partial q}{\partial r}\right) = 0 \quad \text{para} \quad r_0 \geqslant r \geqslant r_c \qquad [24.79]$$

donde:

$\bar{D}_E$ = Difusividad efectiva en la partícula de resina [m^2/s].

r_0 = Radio de la partícula de resina [m].

r_c = Radio del núcleo de la partícula de resina [m].

r = Distancia radial desde el centro de la partícula de resina [m].

Teniendo que ser satisfechas varias condiciones límites:

a) El flujo en la superficie de la partícula debe ser igual al flujo que cruza la película líquida, es decir:

$$\bar{D}_E\left(\frac{\partial q_{AS}}{\partial r}\right) = k_{LA}(C_A - C_{AS}) \qquad [24.156]$$

donde:

$\bar{D}_E$ = Difusividad efectiva en partícula de resina [m^2/s].

q_{AS} = Concentración de A en superficie de la partícula de resina [keq/m^3].

C_A = Concentración de A en la disolución [keq/m^3].

C_{AS} = Concentración de A en la disolución en contacto con la partícula de resina [keq/m^3].

k_{LA} = Coeficiente individual de transferencia de materia del componente A en la fase líquida [m/s].

b) Hay reacción química en la interfase de reacción que se mueve, donde los iones, A, entrantes desaparecen y los iones, B, producidos se difunden al exterior. Es decir:

$$-\bar{D}_E\left(\frac{\partial q_A}{\partial r}\right)_{r=r_c} = wk_S q_{ACS} q_{CR} \qquad [24.157]$$

donde:

k_S = Constante de velocidad de reacción en la superficie del núcleo [m^4/(keq · s)].

q_{ACS} = Concentración del reactante A, en la superficie del núcleo de la partícula de resina [keq/m^3].

q_{CR} = Concentración del reactante A, en la superficie del núcleo de partícula de resina [keq/m^3].

c) El área superficial de la reacción interfacial se reduce cuando el núcleo decrece, de acuerdo con el proceso de difusión. Es decir:

$$-\bar{D}_E\left(\frac{\partial q_A}{\partial r}\right)_{r=r_c} = wq_{CR}\left(\frac{\partial r_c}{\partial t}\right) \qquad [24.158]$$

Es útil para definir el grado de conversión de la partícula a la forma A, como sigue:

$$y = 1 - \left(\frac{r_c}{r_0}\right)^3 \qquad [24.159]$$

donde:

y = Fracción equivalente en la resina.

La solución para resina no reaccionada, inicialmente uniforme y volumen de disolución infinito, es la siguiente:

$$t = \left(\frac{wr_0 q_{CR}}{C_A}\right)\left[\left(\frac{y}{3}\right)\left(\frac{1}{k_{LA}} - \frac{r_0}{\bar{D}_E}\right) + \frac{1-(1-y)^{1/3}}{k_S q_{CR}^w} + \left(\frac{r_0}{2\bar{D}_E}\right)(1-(1-y)^{1/3})\right] \qquad [24.160]$$

Cualquier etapa individual, difusión en la película líquida, difusión a través de la coraza más externa reaccionada, o, reacción química, puede controlar la velocidad, simplificándose entonces la solución.

Así para control de la difusión en lecho reaccionado, se tiene la siguiente expresión:

$$1 - y = \left[0{,}5 + \cos\left(\left(\frac{\pi}{3}\right) + \left(\frac{1}{3}\right)\cos^{-1}(1-2\theta)\right)\right]^3 \qquad [24.161]$$

con:

$$\theta = \frac{r_0^2 Q}{6\bar{D}_E C_0 t} \qquad [24.162]$$

24.11.8. Procesos de neutralización

Helfferich (1965), proporciona la solución para el caso de control en película con $\alpha_B^A = 0$, y tanque agitado discontinuo infinito.

Resultando:

$$f(t) \cong \frac{3DC_0 t}{r_0 \partial Q} \quad \text{para} \quad 0 \leqslant t < \frac{r_0 \delta Q}{3DC_0} \qquad [24.163]$$

$$f(t) = 1 \quad \text{para} \quad t > \frac{r_0 \delta Q}{3DC_0} \qquad [24.164]$$

Gopala *y Col.* (1982) modifica la solución a la forma:

$$f(t) = \frac{3D}{Qr_0\delta \int_0^t C\,dt} \qquad [24.165]$$

donde:

$f(t)$ = Aproximación fraccional de equilibrio.
D = Difusividad en la disolución [m^2/s].
C_0 = Concentración total de la disolución [keq/m^3].
t = Tiempo [s].
δ = Espesor de la película líquida que rodea la partícula de resina [m].
Q = Capacidad total de la resina [keq/m^3].

24.12. Equipamiento

Los tipos de equipamiento utilizados en el intercambio iónico son análogos a los utilizados en las operaciones de contacto líquido-sólido, esto es lechos fijos, fluidizados, móviles y tanques agitados.

Los lechos múltiples pueden conectarse en varias configuraciones para proporcionar una cascada de etapas y simular verdaderamente una operación en contracorriente, así como también para permitir la regeneración de parte del sistema mientras el resto está todavía en corriente o línea.

24.13. Problemas y averías comunes

Estos son la formación de canales preferentes y tapones de lecho. La liberación de calor no es un problema ya que las reacciones de intercambio son térmicamente más neutras que las

reacciones de adsorción. No obstante, las operaciones de intercambio iónico pueden tener otras dificultades tales como la absorción de productos orgánicos dentro de la partícula de resina, o también, la pobre estabilidad de la resina.

La retención de materiales orgánicos ocurre porque se pueden disolver dentro de la estructura polimérica de las partículas de resina. Esto puede ser bueno o malo, dependiendo de cómo pueda ser utilizada la resina.

Las resinas pueden mostrar cierta selectividad para materiales no iónicos del alimento, y de esta manera pueden separar tanto productos orgánicos como electrolitos de las aguas residuales. Por otra parte, las mismas, pueden liberarse por regeneración, contaminando de esta forma, con los productos orgánicos, el producto recuperado. Si el producto recuperado es un producto de alto valor, esta contaminación es indeseable. El remedio está en utilizar una resina que no disuelva los productos orgánicos tan rápidamente (es decir, más altamente enlazada o con más alto contenido iónico), o para separar los productos orgánicos con anterioridad al intercambio iónico.

La paupérrima estabilidad de la resina puede ser causada por:

1) Atrición mecánica.
2) Craqueo y descascarillado debido al hinchamiento y encogimiento de las partículas de resina, por la naturaleza de los intercambios de ión vinculados, debidos al intercambio iónico.
3) Reacción química con agentes químicos fuertes en la corriente alimento.

La solución a estos problemas, de forma clara, es utilizar partículas de resina más resistentes o eliminar los productos químicos que degradan, desde la reserva de alimentación.

24.14. Economía

El aspecto económico del intercambio iónico como un proceso de separación depende fuertemente de los costes de la resina, tamaño de la planta, grado de automatización requerido, costes de los regeneradores y costes de disposición de los residuos de los regeneradores.

Las resinas de ácido fuerte son las menos caras; las resinas de ácido débil y base débil respectivamente son varias veces más caras.

La vida media de la resina debe considerarse también en el cálculo de los costes de operación con la resina.

El tamaño de la planta y el grado de automatización necesitado fijan los costes del capital para una instalación dada; mientras que los costes de operación también incluyen los de trabajo y medios utilizados. Esto hace que los costes de operación sean dependientes del lugar de emplazamiento.

Para una instalación movida por la mejora de la calidad del producto, el valor añadido por el intercambio iónico debe ser mayor que los costes correspondientes al propio proceso de intercambio iónico introducido.

Sin embargo, si la instalación se mueve por las restricciones de la disposición del residuo, los costes de intercambio iónico deben ser menores que los correspondientes de disposición legal alternativa, o de los métodos de reducción del residuo. Esta última área de aplicación es cada vez más interesante, sobre todo cuando los costes de disposición del residuo se incrementan.

24.15. Ejemplos

EJEMPLO 24.1.

a) El ión $SO_4^=$ de una solución acuosa que contiene C = 0,018 eq/l del mismo, será reemplazado por el ión Cl^- a partir de una resina con 1,2 eq/l de ión Cl^-. La reacción es la siguiente:

$$SO_4^= \text{ (SOLUCIÓN)} + 2\ Cl^- \text{ (RESINA)} = SO_4^= \text{ (RESINA)} + 2\ Cl^- \text{ (SOLUCIÓN)}$$

$$\therefore \quad D + 2B \rightleftarrows D + 2B$$

El coeficiente de equilibrio tiene el valor de $K_{DB} = 0{,}15$.

Encuéntrese para cada valor de X_D, fracción de $SO_4^=$ en la disolución, la correspondiente de Y_D, en la resina.

b) Para la regeneración de la resina del caso a), debe utilizarse una disolución al 12% de cloruro sodico, de concentración iónica 2,23 eq/l.

Encuéntrese la relación litros de regenerante/litros de resina, para cada valor de $X_{SO_4^=}$.

Solución:

a) Encontramos el valor de:

$$K_{DB}\frac{Q}{C_0} = 0{,}15\,\frac{1{,}2}{0{,}018} = 10$$

Ecuación de equilibrio:

$$\frac{Q}{C_0}K_{DB} = \frac{Y_D}{X_D}\left(\frac{(1-X_D)}{(1-Y_D)}\right)^2 \quad \therefore \quad \frac{Y_D}{(1-Y_D)^2} = \frac{Q}{C_0}K_D\frac{X_D}{(1-X_D)^2} = 10\,\frac{X_D}{(1-X_D)^2}$$

Para cada valor de X_D, fracción equivalente de $SO_4^=$ en la solución, se calcula el correspondiente de Y_D, en la resina y se tabula.

X_D (en la solución)	1	0,1	0,05	0,01
Y_D (en la resina)	1	0,418	0,284	0,0853

b) Para regeneración de la resina debe usarse una solución al 12% de ClNa. Su concentración iónica es de 2,23 eq/l.

Otros valores para el sistema:

$$Q = 1{,}2 \text{ eq/l} \quad \text{y} \quad K_{DB} = 0{,}15$$

Por lo que:

$$K_{DB}\frac{Q}{C_0} = 0{,}15\,\frac{1{,}2}{2{,}23} = 0{,}0807$$

$$\frac{Y_D}{(1-Y_D)^2} = 0{,}0807\,\frac{X_D}{(1-X_D)^2}$$

Los valores de $X_{SO_4^{=}}$ en la fase líquida se calcularán para varios valores, en la resina. Esos resultados se usarán para encontrar la cantidad mínima de solución regenerante necesitada para cada grado de regeneración:

Equivalentes de $SO_4^{=}$ transferidos desde la resina a la disolución:

$$(1 - 0{,}1)(1{,}2) = (0{,}9)(1{,}2) = 1{,}08 \text{ eq/l}$$
$$(1 - 0.05)(1{,}2) = (0{,}95)(1{,}2) = 1{,}14 \text{ eq/l}$$
$$(1 - 0{,}01)(1{,}2) = (0{,}99)(1{,}2) = 1{,}188 \text{ eq/l}$$

La relación litros de regenerante/litros de resina:

$$\frac{1{,}08}{(0{,}455)(2{,}23)} = 1{,}06 \quad ; \quad \frac{1{,}14}{(0{,}319)(2{,}23)} = 1{,}6 \quad ; \quad \frac{1{,}188}{(0{,}103)(2{,}23)} = 5{,}52$$

Los resultados se agrupan en la tabla siguiente:

$X_{SO_4^{=}}$		Litros regenerante
En la resina	En la solución	Litros resina
0,1	0,455	1,06
0,05	0,319	1,60
0,01	0,102	5,22

La cantidad mínima de solución necesitada para esta regeneración es:

$$\frac{1{,}188}{0{,}102(2{,}23)} = 5{,}52 \text{ l solución/l resina}$$

EJEMPLO 24.2.

La relación de equilibrio para una operación de intercambio iónico viene dada por la ecuación:

$$q_A = 15C_A$$

donde:

q_A = Concentración del catión A en la resina, en gA/l resina.

C_A = Concentración del catión A en la disolución en gA/l disolución.

Esta ecuación es válida para concentraciones:

$$C_A < 0{,}2 \text{ gA/l disolución}$$

Determínese:

1) La concentración de A en la resina y en la disolución cuando se efectúa una operación por cargas en la que por cada 20 l de disolución de 0,2 gA/l se mezcle con 0,1 l de resina con concentración nula del catión A.

2) La concentración de A en la resina y en la disolución cuando la resina tratada según el apartado 1, se vuelve a poner en contacto con la disolución de concentración 0,2 gA/l, utilizándose también 20 l de disolución por 0,1 l de resina.

Solución:

1) Balance de materia:

$$(20 \text{ l disolución})(0{,}2 \text{ gA/l disolución} - C_A) = (0{,}1 \text{ l. resina})(q_A - 0) \text{ gA/l. resina}$$

$$\therefore \quad 20(0{,}2 - C_A) = 0{,}1(q_A - 0) \tag{1}$$

$$\text{Ecuación de equilibrio: } q_A = 15C_A \tag{2}$$

Resolviendo el sistema de Ecuaciones (1) y (2):

$$C_A = 0{,}186 \text{ gA/l disolución}$$

$$q_A = 2{,}87 \text{ gA/l resina}$$

2) En la segunda expresión:
Balance de materia:

$$(20 \text{ l disolución})(0{,}2 - C_A) \text{ gA/l disolución} = (0{,}1 \text{ l resina})(q_A - 2{,}78) \text{ gA/l resina} \tag{3}$$

se cumple también:

$$\text{Ecuación de equilibrio: } q_A = 15C_A \tag{4}$$

Resolviendo (3) y (4):

$$C_A = 0{,}198 \text{ gA/l disolución}$$

$$q_A = 2{,}95 \text{ gA/l resina}$$

EJEMPLO 24.3.

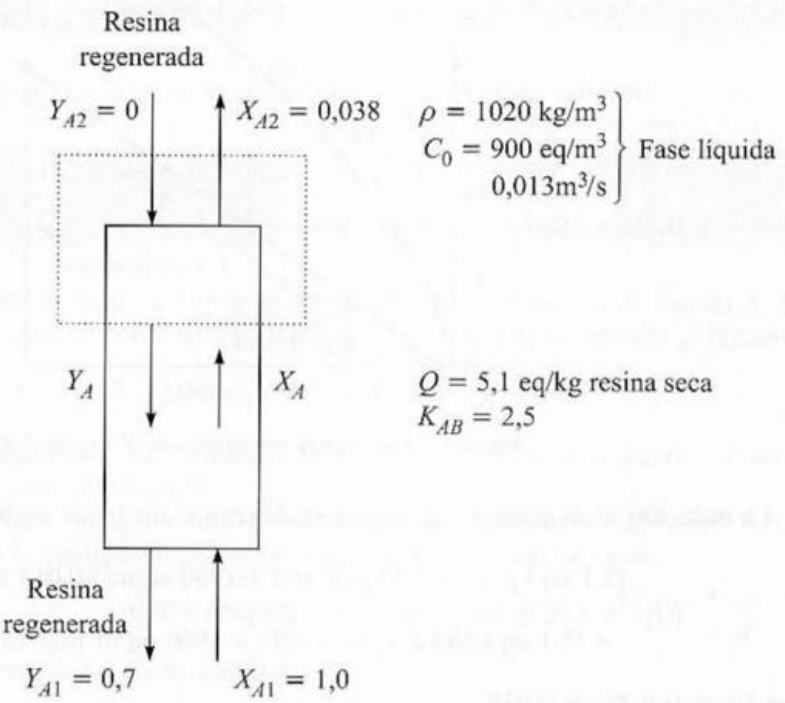
Un líquido con densidad $\rho = 1020$ kg/m^3 y nivel iónico total de 900 eq/m^3 pasa continuamente a través de la columna con caudal volumétrico de 0,013 m^3/s, en contracorriente con la resina de intercambio iónico de capacidad total 5,1 eq/kg de resina seca. El proceso de intercambio iónico es equimolar y el coeficiente de selectividad es $K_{AB} = 2{,}5$.

La resina regenerada alimentada a la columna tiene una fracción equivalente de iones A, $Y_{A2} = 0$, y en el líquido, $X_{A1} = 1{,}0$.

Suponiendo que se utilizan el 70% de los iones A en la resina y la fracción molar iónica en el líquido saliente de la columna es $X_{A2} = 0{,}038$. Calcular:

a) Caudal de la resina en kg resina seca/s.
b) Número de etapas teóricas necesarias para efectuar la separación.

Solución:



a) Iones intercambiados en el líquido:

$$(0{,}013\ \text{m}^3/\text{s})(900\ \text{eq/m}^3)(1{,}0 - 0{,}038) = 11{,}3\ \text{eq/s}$$

Que debe igualar a los iones tomados de los kg de resina seca R.

$$(0{,}70)(5{,}1\ \text{m}^3/\text{kg resina seca})(R\ \text{kg resina seca})/\text{s} = 11{,}3\ \text{eq/s} \quad \therefore \quad R = 3{,}2\ \text{kg resina seca/s}$$

b) Se puede escribir:

$$K_{AB} = \frac{Y_A X_B}{Y_B X_A} \quad \therefore \quad \frac{Y_A}{1 - Y_A} = K_{AB}\frac{X_A}{1 - X_A} \quad \therefore \quad Y_A = \frac{K_{AB}X_A}{1 + (K_{AB} - 1)X_A} \tag{1}$$

Dando valores a X_A se obtienen los correspondientes de Y_A

$Y_A = \dfrac{2{,}5X_A}{1 + (2{,}5 - 1)X_A}$	0	0,38	0,625	0,79	0,91	1,0
X_A	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0

Valores que se representan en la Figura 1.

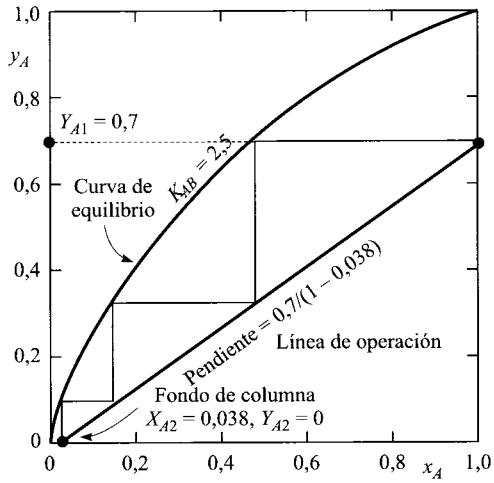


Figura 1. Representación gráfica de Y_A frente a X_A.

La ecuación de la línea de operación se determina mediante un balance de materia:

$$(5,1 \text{ eq/kg} \cdot \text{r} \cdot \text{s})(3,2 \text{ kg} \cdot \text{r} \cdot \text{s/s}) + (900 \text{ eq/m}^3)(0,013 \text{ m}^3/\text{s})X_A =$$

$$= (5,1 \text{ eq/kg})(3,2 \text{ kg} \cdot \text{r} \cdot \text{s/s})Y_A + (900 \text{ eq/m}^3)(0,013 \text{ m}^3/\text{s})X_{A2}$$

Con $Y_{A2} = 0$ y $X_{A2} = 0,038$.
Quedando:

$$Y_A = 0,717X_A - 0,027$$

Que se representa en la Figura 1 por los dos puntos (0,038, 0) y (1,0, 0,70).

Trazando la escalera entre la línea de operación y línea de equilibrio entre ($X_{A2} = 0,038$, $Y_{A2} = 0$) y ($X_{A1} = 1,0$, $Y_{A1} = 0,7$), fondo y tope de la columna respectivamente, resulta:

Número de etapas teóricas necesarias = 3

EJEMPLO 24.4.

Una disolución diluida residual que contiene iones cobre se va a tratar con una resina intercambiadora para recuperar y concentrar el cobre de la misma.

La alimentación contiene SO_4Cu en una concentración de $20,10^{-3}$ eq.Cu^{2+}/l y se tratará un caudal de 37,85 m^3/h.

Se desea diseñar un sistema continuo en contracorriente de lecho móvil en el que se intercambiará el 99% del Cu^{2+} de la alimentación. Por otra parte la resina se regenerará en un segundo lecho móvil con ácido sulfúrico 2N.

Datos y notas:

— Datos de equilibrio:

a) Para la recuperación del cobre sobre la resina, al nivel de 20,0 meq catión/l:

q(meq Cu^{2+}/g resina)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	4,4	4,7	4,8	4,88	4,92
C(meq Cu^{2+}/l disolución)	0,0	0,0	0,33	0,65	2,0	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0

b) Para la regeneración de la resina, al nivel de 2.000 meq catión/l:

q(meq Cu^{2+}/g resina)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	4,8
C(meq Cu^{2+}/l disolución)	0,0	430,8	832,0	1.248,0	1.648,0	2.000

— Para la recuperación del cobre se utilizará una velocidad másica de líquido de 2,2 l/ ($cm^2 \cdot h$), para la cual el coeficiente de transferencia de materia global referido al líquido es de:

$$2{,}0 \text{ meq } Cu^{2+}/[\text{h. (g resina)(meq } Cu^{2+}/\text{l})]$$

La resina regenerada va a contener 0,30 meq Cu^{2+}/g, y se utilizará 1,2 veces la relación mínima de resina/disolución.

— Para la regeneración de la resina se utilizará una velocidad másica de líquido de 0,17 l/($cm^2 \cdot h$), para la cual el coeficiente global de transferencia de materia es de:

$$0{,}018 \text{ meq } Cu^{2+}/[\text{(h) (g resina) (meq } Cu^{2+}/\text{l})]$$

La concentración del ácido será del 70%.

Solución:

Recuperación de Cu^{2+}:

$L = 37{,}85 \text{ m}^3/\text{h}$; $C_{ENT} = 20 \cdot 10^{-3}$ keq/m^3 ; $C_{SAL} = (1 - 0{,}99)(20 \cdot 10^{-3}) = 0{,}2 \cdot 10^{-3}$ keq/m^3

Cu^{+2} intercambiado: $L(C_{ENT} - C_{SAL}) = (37{,}85)(20 \cdot 10^{-3} - 0{,}2 \cdot 10^{-3}) = 750 \cdot 10^{-3}$ keq/h

$$q_{ENT} = 0{,}30 \cdot 10^{-3} \text{ keq/kg}$$

Se representa gráficamente C frente a q, para la línea de equilibrio.
En dicho diagrama se representa el punto (C_{SAL}, q_{ENT}).
Para una torre infinitamente alta la línea de operación pasará por los puntos:

$$(C_{SAL} = 0{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ keq/m}^3 \quad , \quad q_{ENT} = 0{,}30 \cdot 10^{-3} \text{ keq/kg resina})$$

$$P(C = 20 \cdot 10^{-3} \text{ keq/m}^3 \quad , \quad q = 4{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ keq/kg resina})$$

P es punto de contacto con la línea de equilibrio que corresponde al equilibrio con $C = 20 \cdot 10^{-3}$ keq/m^3.
Caudal mínimo de resina:

$$L(C_{ENT} - C_{SAL}) = R_{mín}(q^*_{ENT} - q_{SAL}) \quad \therefore$$

$$(37{,}85)(20 \cdot 10^{-3} - 0{,}2 \cdot 10^{-3}) = 750 \cdot 10^{-3} = R_{mín}(4{,}9 \cdot 10^{-3} - 0{,}30 \cdot 10^{-3})$$

$$\therefore \quad R_{mín} = 163 \text{ kg/h}$$

Caudal real:

$$1{,}2\ R_{mín} = R = (1{,}2)(163) = 196\ \text{kg/h}$$

Balance de materia para condiciones reales:

$$L(C_{ENT} - C_{SAL}) = R(q_{SAL} - q_{ENT}) \quad \therefore \quad (750 \cdot 10^{-3} = 196(0{,}30 \cdot 10^{-3} - q_{SAL})$$

$$\therefore \quad q_{SAL} = 4{,}12 \cdot 10^{-3}\ \text{keqCu}^{2+}/\text{kg resina}$$

Se representa la línea de operación que pasará por los puntos:

$$(C_{SAL} = 0{,}2 \cdot 10^{-3}\ \text{keq/m}^3 \quad , \quad q_{ENT} = 0{,}30 \cdot 10^{-3}\ \text{keq/kg res.})$$

$$(C_{ENT} = 20 \cdot 10^{-3}\ \text{keq/m}^3 \quad , \quad q_{SAL} = 4{,}12 \cdot 10^{-3}\ \text{keq/m}^3)$$

Ecuación de diseño:

Balance de materia: (keq/h) transferidos: $(L\ \text{m}^3/\text{h})d(C(\text{keq/m}^3)) = L\,dC(\text{keq/h})$

Ecuación de transferencia:

$$K_L\ (\text{keq/h(kg resina)(keq/m}^3))\ (C - C_0)(\text{keq/m}^3)\, d(A_{col} Z \rho_R)\ (\text{kg})$$

Igualando:

$$L\,dC(\text{keq/h}) = K'_L(C - C_0)\, d(A_{col} Z \rho_R)(\text{keq/h}) \quad \therefore$$

$$\therefore \quad d(A_{col} Z \rho_R) = \frac{L}{K_L}\frac{dC}{C - C_0} \quad \therefore \quad A_{col} Z \rho_s = \int_{C_{SAL}}^{C_{ENT}} \frac{L}{K_L}\frac{dC}{C - C_0} = \frac{L}{K_L}\int_{C_{SAL}}^{C_{ENT}} \frac{dC}{C - C_0}$$

ρ_R = Densidad del relleno [kg/m^3].

A_{col} = Área sección transversal de la columna.

Z = Altura de la columna.

$A_{col} \cdot Z \cdot \rho_s$ = Masa de resina en la columna.

Para cada valor de C sobre la línea de operación entre C_{ent} y C_{sal}, los valores correspondientes de C_0 de la curva de equilibrio con el mismo valor de q, se dan en la tabla:

C(keq/m^3)	20	16	12	8	4	2	1	0,2
C_0(keq/m^3)	2,4	1,9	0,5	0,25	0,10	0,05	0,02	0
$1/C - C_0)$(m^3/keq)	0,0568	0,0710	0,08070	0,129	0,256	0,513	1,02	5,0

Se representa $1/(C - C_0)$ frente a C y se integra gráficamente entre C_{ENT} y C_{SAL} resulta:

$$\int_{C_{SAL}}^{C_{ENT}} \frac{dC}{C - C_0} = 5{,}72$$

Sustituyendo en la ecuación integrada:

$$\begin{pmatrix}\text{Masa de resina retedina}\\ \text{en la columna}\end{pmatrix} = A_{col} Z \rho_s = \frac{L}{K_L}(5{,}72) = \frac{(37{,}85)(5{,}72)}{2{,}0} = 108{,}3 \text{ kg}$$

En la Figura 1 se representa en diagrama C frente a q líneas de equilibrio y de operación y puntos $P(C_{ENT}, q_{SAL})$ y (C_{SAL}, q_{ENT}), para la recuperación de cobre sobre la resina.

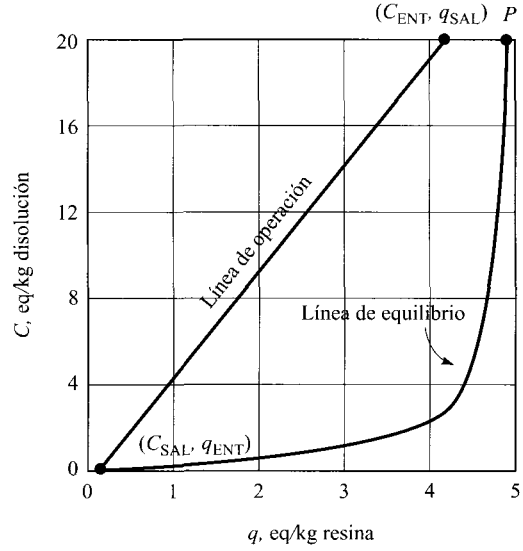


Figura 1. Representación gráfica en diagrama C frente a q de las líneas de equilibrio y de operación y de los puntos (C_{ENT}, q_{SAL}) y (C_{SAL}, q_{ENT}) para la recuperación de Cu^{2+} sobre la resina.

Regeneración de la resina:

$$Cu^{2+} \text{ a intercambiar: } L(C_{ENT} - C_{SAL}) = 750 \cdot 10^{-3} \text{ keq/h}$$

$$H^{+} \text{ a intercambiar: } 750 \cdot 10^{-3} \text{ keq/h}$$

La alimentación de ácido al 70% debe contener:

$$\frac{750 \cdot 10^{-3} \text{ keq/h}}{0{,}70} = 1.071 \cdot 10^{-3} \text{ keq/h} = 1{,}071 \cdot \text{keq/h}$$

El equilibrio para el intercambio Cu^{2+}/H^{+} para la regeneración está dado al nivel de 2.000 meq catión/l $\therefore$ 2 keq cat/m^3 por lo que:

$$1{,}071 \text{ keq/h } m^3/2 \text{ keq} = 0{,}536 \text{ } m^3 \text{ de ácido 2N/h}$$

$$C_{ENT} = 0$$

$$C_{SAL} = \frac{750 \cdot 10^{-3} \text{ keq/h}}{0{,}536 \text{ } m^3 \text{ ácido/h}} = 1{,}4 \text{ keq/}Cu^{2+}/m^3$$

$$q_{SAL} = 0{,}30 \text{ meq } Cu^{2+}/g = 0{,}30 \cdot 10^{-3} \text{ keqCu}^{2+}/\text{kg resina}$$

$$q_{ENT} = 4{,}12 \cdot 10^{-3} \text{ keqCu}^{2+}/\text{Kg resina}$$

Los puntos:

$$(C_{ENT} = 0 \quad ; \quad q_{SAL} = 0{,}30 \cdot 10^{-3} \text{ keqCu}^{2+}/\text{Kg res.})$$

$$(C_{SAL} = 1{,}4 \text{ keq/Cu}^{2+}/\text{m}^3 \quad ; \quad q_{ENT} = 4{,}12 \cdot 10^{-3} \text{ keqCu}^{2+}/\text{kg resina})$$

Se representan gráficamente, así como la línea de operación que los une.
Ecuación de diseño:
Balance de materia:

$$L(\text{m}^3/\text{h})(C_{SAL} - C_{ENT})(\text{keq/m}^3) = L(C_{SAL} - C_{ENT}) \text{ keq/h}$$

Ecuación de transferencia:

$$K_L'(\text{keq/(h)(kg resina)(keq/m}^3))(C_0 - C)_{ml}(\text{keq/m}^3)\ (A_{col}Z\rho_R)(\text{kg resina}) =$$

$$= K_L'(C_0 - C)_{ml}(A_{col}Z\rho_{RES}) \text{ keq/h}$$

$$\text{Igualando: } L(C_{SAL} - C_{ENT}) = K_L'(C_0 - C)_{ml}(A_{col}Z\rho_{RES})$$

Se ha tomado una fuerza impulsora media logarítmica debido a que la representación de los correspondientes datos de equilibrio para la regeneración están en línea recta, así:

$$(C - C_0)_{ml} = \frac{(C_0 - C)_{SAL} - (C_0 - C)_{ENT}}{\ln \dfrac{(C_0 - C)_{SAL}}{(C_0 - C)_{ENT}}} = \frac{(1.700 \cdot 10^{-3} - 1.400 \cdot 10^{-3}) - (120 \cdot 10^{-3} - 0)}{\ln \dfrac{(1.700 \cdot 10^{-3} - 1.400 \cdot 10^{-3})}{(120 \cdot 10^{-3} - 0)}}$$

$$1.700 \cdot 10^{-3} - 1.400 \cdot 10^{-3} = 300 \cdot 10^{-3} \text{ keqCu}^{2+}/\text{m}^3$$

$$120 \cdot 10^{-3} - 0 = 120 \cdot 10^{-3} \text{ keqCu}^{2+}/\text{m}^3$$

$$(C - C_0)_{ml} = \frac{300 \cdot 10^{-3} - 120 \cdot 10^{-3}}{\ln \dfrac{300 \cdot 10^{-3}}{120 \cdot 10^{-3}}} = 196{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ keq/Cu}^{2+}/\text{m}^3$$

Sustituyendo en la ecuación de diseño:

$$750 \cdot 10^{-3} = (196{,}5 \cdot 10^{-3})(0{,}018)(A_{col}Z\rho_{RES}) \quad \therefore$$

$$(A_{col}Z\rho_S) = \text{Masa resina retenida en columna de regeneración} = 212 \text{ kg}$$

La resina debe enjuagarse con agua antes de introducirla en la torre de recuperación. El Cu^{2+} en la disolución efluente se habrá concentrado:

$$\frac{(1.400 \cdot 10^{-3} \text{ keqCu}^{2+}/\text{m}^3)_{SAL}}{(20 \cdot 10^{-3} \text{ keqCu}^{2+}/\text{m}^3)_{ENT}} = \frac{1.400}{20} = 70 \text{ veces}$$

Lo que equivaldría a una evaporación de:

$$(20 \cdot 10^{-3}\ \text{keqCu}^{2+}/\text{m}^3)V_{ENT} = 750 \cdot 10^{-3}\ \text{keqCu}^{2+}/\text{h} \quad \therefore \quad V_{ENT} = 37{,}5\ \text{m}^3/\text{h}$$

$$(1.400 \cdot 10^{-3}\ \text{keqCu}^{2+}/\text{m}^3)V_{SAL} = 750 \cdot 10^{-3}\ \text{keqCu}^{2+}/\text{h} \quad \therefore \quad V_{SAL} = 0{,}536\ \text{m}^3/\text{h}$$

$$V_{ENT} - V_{SAL} = 37{,}5 - 0{,}536 = 36{,}9\ \text{m}^3/\text{h de agua de la disolución original}$$

En la Figura 2 se representa en diagrama C frente a q las líneas de equilibrio y operación, así como los puntos (C_{SAL}, q_{ENT}) y (C_{ENT}, q_{SAL}) para la regeneración de la resina.

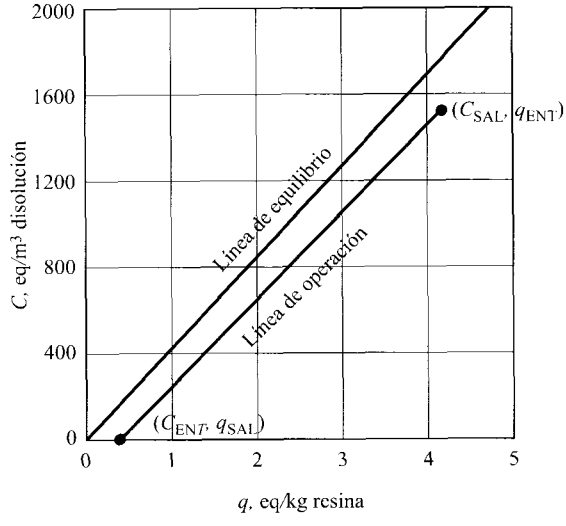


Figura 2. Representación gráfica en diagrama C frente a q de las líneas de equilibrio y de operación, así como de los puntos (C_{ENT}, q_{SAL}) y (C_{SAL}, q_{ENT}) para la regeneración de la resina.

25 Apéndice

25.1. Representación de los estados de agregación de la materia

25.2. Definiciones de las unidades básicas del Sistema Internacional, SI

25.3. Nombres y símbolos de las unidades básicas, SI

25.4. Prefijos SI

25.5. Unidades empleadas junto con las del SI

25.6. Unidades derivadas SI para otras magnitudes

25.7. Nombres y símbolos de las magnitudes de uso más general en termodinámica química

25.8. Otros símbolos y convenciones en termodinámica química

25.9. Propiedades de transporte

25.10. Números adimensionales

25.11. Tablas de conversión de unidades

25.12. Tabla con algunas ecuaciones de estado

25.13. Gráficas con factores de compresibilidad

- 25.13.1. Factor de compresibilidad Z, frente a presión reducida P_r con temperatura reducida T_r como parámetro y factor de compresibilidad crítico $Z_c = 0{,}27$. Abscisa de 0 a 4,0
- 25.13.2. Factor de compresibilidad Z, frente a presión reducida P_r con temperatura reducida T_r como parámetro y factor de compresibilidad crítico $Z_c = 0{,}27$. Abscisa de 0 a 28

25.14. Ecuaciones empíricas y semiteóricas para la correlación de coeficientes de actividad en fase líquida de parejas binarias

25.15. Gráficas de coeficientes de actividad

- 25.15.1. Coeficientes de actividad de mezclas de agua y alcoholes normales a 25 °C
- 25.15.2. Variaciones típicas de coeficientes de actividad con la composición de sistemas líquidos binarios

25.16. Valores experimentales de coeficientes de difusión

- 25.16.1. Valores experimentales de coeficientes de interdifusión para algunas mezclas binarias gaseosas a bajas presiones, $P \cdot D_{AB}$(Pa m^2/s) $\equiv$ (N/m^2)(m^2/s)
- 25.16.2. Valores experimentales de coeficientes de difusión D_{AB} (m^2/s), en disolventes orgánicos a dilución infinita
- 25.16.3. Valores experimentales de coeficientes de difusión para gases y no electrolitos a bajas concentraciones en agua, D_{AB} (m^2/s)

25.17. Viscosidades dinámicas y capacidades caloríficas de líquidos

25.18. Capacidades caloríficas de gases y conductividades térmicas de gases y líquidos

25.19. Gráfica para caudales de anegamiento en anillos al azar

25.20. Gráfica para caudales de carga o arrastre y rellenos al azar (anillos)

25.21. Gráficas de datos de equilibrio

- 25.21.1. Datos de equilibrio para algunos hidrocarburos

25.21.2. Constantes de equilibrio para distintos hidrocarburos a la presión de 80 psia
25.21.3. Valores de k para sistemas de hidrocarburos ligeros

25.22. Gráficas de Gilliland
25.22.1. Gráfica de Gilliland. a) En coordenadas normales; y b) En coordenadas doble logarítmica
25.22.2. Efecto de la condición de la alimentación sobre la correlación de Gilliland

25.23. Presión de saturación y volumen específico de vapor saturado: P_S y V_S
25.24. Datos de equilibrio sólido-fluido
25.24.1. Tensión de vapor de algunas sustancias en función de la humedad, a 25 °C
25.25. Sistemas aire-agua
25.25.1. Diagrama de Mollier
25.25.2. Diagrama psicrométrico

25.1. Representación de los estados de agregación de la materia

Para representar los estados de agregación de las especies químicas, se usan los siguientes símbolos de una, dos o tres letras. Las letras se añaden, entre paréntesis, a continuación del símbolo de la fórmula, y deben imprimirse en caracteres rectos (verticales) sin puntos finales.

g	gas o vapor	vit	sustancia vítrea
l	líquido	a, ads	especie adsorbida
s	sólido		sobre un sustrato
cd	fase condensada	mon	forma monomérica
	(sólido o líquido)	pol	forma polimérica
fl	fase fluida	sln	solución
	(gas o líquido)	aq	solución acuosa
cr	cristalino	aq, ∞	ídem a dilución infinita
lc	cristal líquido	am	sólido amorfo

Ejemplos:

HCl(g)	cloruro de hidrógeno en estado gaseoso
C_V(fl)	capacidad calorífica de un fluido, a volumen constante
V_m(lc)	volumen molar de un cristal líquido
U(cr)	energía interna de un sólido cristalino
MnO_2(am)	dióxido de manganeso, como sólido amorfo
MnO_2(cr, I)	dióxido de manganeso, como cristal, forma I
NaOH(aq)	solución acuosa de hidróxido sódico
NaOH(aq, ∞)	ídem, a dilución infinita
$\Delta_f H^0(H_2O, l)$	entalpía estándar de formación de agua líquida

Los símbolos g, l, que indican fase gaseosa, líquida, etc., se usan a veces como un superíndice a la derecha; los símbolos de letras griegas α, β, pueden usarse de manera similar para indicar fase α, fase β, etc., en una notación general.

Ejemplos:

V^l_m, V^s_m	volumen molar de la fase líquida, ... de la fase sólida.
S^{α}_m, S^{β}_m	entropía molar de la fase α, ... de la fase β.

25.2. Definiciones de las unidades básicas del Sistema Internacional, SI

Metro: El metro es la longitud del camino recorrido por la luz en el vacío durante un intervalo de tiempo de 1/299792458 de segundo (17ª CGPM, 1983).

Kilogramo: El kilogramo es la unidad de masa; es igual a la masa del prototipo internacional del kilogramo (3ª CGPM, 1901).

Segundo: El segundo es la duración de 9192631770 períodos de la radiación correspondiente a la transición entre los dos niveles hiperfinos del estado fundamental del átomo de cesio-133 (13ª CGPM, 1967).

Amperio: El amperio es la intensidad de una corriente eléctrica constante tal que si circulase por dos conductores rectilíneos paralelos de longitud infinita y de sección transversal circular despreciable, colocados en el vacío separados por una distancia de 1 metro, produciría entre dichos conductores una fuerza igual a $2 \cdot 10^{-7}$ newton por metro de longitud (9ª CGPM, 1948).

Kelvin: El kelvin, unidad de temperatura termodinámica, es la fracción 1/273,16 de la temperatura termodinámica del punto triple del agua (13ª CGPM, 1967).

Mol: El mol es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0,012 kilogramos de carbono-12. Cuando se emplea el mol, deben especificarse dichas entidades elementales, que pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones, otras partículas, o grupos especificados de tales partículas (14ª CGPM, 1971).

Ejemplos del uso del mol

1 mol de H_2 contiene aproximadamente $6{,}022 \cdot 10^{23}$ moléculas de H_2 o $12{,}044 \times 10^{23}$ átomos de H.

1 mol de HgCl tiene una masa de 236,04 g.

1 mol de $HgCl_2$ tiene una masa de 472,08 g.

1 mol de e^- tiene una masa de 548,60 μg y una carga de $-96{,}49$ kC.

1 mol de fotones cuya frecuencia es $5 \cdot 10^{14}$ Hz tiene aproximadamente una energía de 199,5 kJ.

Candela: La candela es la intensidad luminosa, en una determinada dirección, de una fuente que emite radiación monocromática de $540 \cdot 10^{12}$ hercios de frecuencia y que tiene una intensidad radiante en dicha dirección de (1/683) vatios por estereorradián (16ª CGPM, 1979).

25.3. Nombres y símbolos de las unidades básicas SI

Los símbolos que se dan en la siguiente tabla han sido objeto de un acuerdo internacional y no deben modificarse en los distintos idiomas o alfabetos.

Magnitud física	Nombre de la unidad SI	Símbolo de la unidad SI
longitud	metro	m
masa	kilogramo	kg
tiempo	segundo	s
intensidad de corriente eléctrica	amperio	A
temperatura termodinámica	kelvin	K
cantidad de sustancia	mol	mol
intensidad luminosa	candela	cd

25.4. Prefijos SI

Para designar múltiplos y submúltiplos decimales de las unidades SI pueden usarse los siguientes prefijos:

Submúltiplo	Prefijo	Símbolo	Múltiplo	Prefijo	Símbolo
10^{-1}	deci	d	10^{1}	deca	da
10^{-2}	centi	c	10^{2}	hecto	h
10^{-3}	mili	m	10^{3}	kilo	k
10^{-6}	micro	μ	10^{6}	mega	M
10^{-9}	nano	n	10^{9}	giga	G
10^{-12}	pico	p	10^{12}	tera	T
10^{-15}	femta	f	10^{15}	peta	P
10^{-18}	atto	a	10^{18}	exa	E
10^{-21}	zepto	z	10^{21}	zetta	Z
10^{-24}	yocto	y	10^{24}	yotta	Y

Los símbolos de los prefijos deben imprimirse en tipos rectos (romanos) sin dejar espacio entre el prefijo y el símbolo de la unidad.

25.5. Unidades empleadas junto con las del SI

Magnitud física	Nombre de la unidad	Símbolo de la unidad	Valor en unidades SI
tiempo	minuto	min	60 s
tiempo	hora	H	3600 s
tiempo	día	D	86400 s
ángulo plano	grado	$^{\circ}$	$(\pi/180)$ rad
ángulo plano	minuto	$'$	$(\pi/10.800)$ rad
ángulo plano	segundo	$''$	$(\pi/648.000)$ rad
longitud	ángstrom	Å	10^{-10} m
área	barn	B	10^{-28} m^2
volumen	litro	l, L	dm^3 = 10^{-3} m^3
masa	tonelada	T	Mg = 10^{3} kg
presión	bar	bar	10^{5} Pa = 10^{5} N·m^{-2}
energía	electronvoltio	eV ($= e \cdot V$)	$\approx 1{,}60218 \cdot 10^{-19}$ J
masa	unidad de masa atómica unificada	u ($= m_a(^{12}C)/12$)	$\approx 1{,}66054 \cdot 10^{-27}$ kg

25.6. Unidades derivadas SI para otras magnitudes

Magnitud física	Expresión en unidades básicas SI	Notas
Área	m^2	
Volumen	m^3	
Velocidad	$m \cdot s^{-1}$	
Velocidad angular	s^{-1}, $rad \cdot s^{-1}$	
Aceleración	$m \cdot s^{-2}$	
Momento de una fuerza	$N \cdot m = m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$	
Número de ondas	m^{-1}	
Densidad, densidad másica	$kg \cdot m^{-3}$	
Volumen específico	$m^3 \cdot kg^{-1}$	
Concentración en cantidad de sustancia	$mol \cdot m^{-3}$	(1)
Volumen molar	$m^3 \cdot mol^{-1}$	
Capacidad calorífica, entropía	$J \cdot K^{-1} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$	
Capacidad calorífica molar, entropía molar	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	
Capacidad calorífica específica, entropía específica	$J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1} = m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$	
Energía molar	$J \cdot mol^{-1}$	
Energía específica	$J \cdot kg^{-1}$	
Densidad de energía	$J \cdot m^{-3}$	
Tensión superficial	$N \cdot m^{-1} = J \cdot m^{-2} = kg \cdot s^{-2}$	
Densidad de flujo calorífico, irradiancia	$W \cdot m^{-2} = kg \cdot s^{-3}$	
Conductividad térmica	$W \cdot m^{-1} \cdot K = m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$	
Viscosidad cinemática, coeficiente de difusión	$m^2 \cdot s^{-1}$	
Viscosidad dinámica	$N \cdot s \cdot m^{-2} = Pa \cdot s = m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$	
Densidad de carga eléctrica	$C \cdot m^{-3} = m^{-3} \cdot s \cdot A$	
Densidad de corriente eléctrica	$A \cdot m^{-2}$	
Conductividad	$S \cdot m^{-1} = m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$	
Conductividad molar	$S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} = kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2 \cdot mol^{-1}$	
Permitividad	$F \cdot m^{-1} = m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$	
Permeabilidad	$H \cdot m^{-1} = m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$	
(Intensidad de) campo eléctrico	$V \cdot m^{-1} = m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$	
Intensidad de campo magnético	$A \cdot m^{-1}$	
Luminancia	$cd \cdot m^{-2}$	
Exposición (a rayos x y γ)	$C \cdot kg^{-1} = kg^{-1} \cdot s \cdot A$	
Velocidad de absorción de una dosis	$Gy \cdot s^{-1} = m^2 \cdot s^{-3}$	

(1) La magnitud «concentración en cantidad de sustancia» puede llamarse simplemente «concentración» cuando no haya riesgo de ambigüedad.

25.7. Nombres y símbolos de las magnitudes de uso más general en termodinámica química

Nombre	Símbolo	Definición	Unidad SI	Notas
Calor	q, Q		J	(1)
Trabajo	w, W		J	(1)
Energía interna	U	$\Delta U = q + w$	J	(1)
Entalpía	H	$H = U + p \cdot V$	J	
Temperatura termodinámica	T		K	
Temperatura celsius	θ, t	$\theta/^{\circ}\mathrm{C} = T/\mathrm{K} - 273{,}15$	°C	(2)
Entropía	S	$DS = dq_{rev}/T$	$\mathrm{J \cdot K^{-1}}$	
Energía de Helmholtz (función de Helmholtz)	A	$A = U - T \cdot S$	J	(3)
Energía de Gibbs (función de Gibbs)	G	$G = H - T \cdot S$	J	
Tensión superficial	γ, σ	$\gamma = (\partial G/\partial A_s)_{T,p}$	$\mathrm{J \cdot m^{-2}}$, $\mathrm{N \cdot m^{-1}}$	
Magnitud X molar	X_m, $(\bar{X})$	$X_m = X/n$	(varía)	
Magnitud X específica	x	$x = X/m$	(varía)	
Coeficiente de presión	β	$\beta = (\partial p/\partial T)_V$	$\mathrm{Pa \cdot K^{-1}}$	
Coeficiente de presión relativa	α_p	$\alpha_p = (1/P) \cdot (\partial p/\partial T)_V$	$\mathrm{K^{-1}}$	
Compresibilidad, isotérmica	κ_T	$\kappa_T = -(1/V) \cdot (\partial V/\partial p)_T$	$\mathrm{Pa^{-1}}$	
isoentrópica	κ_S	$\kappa_S = -(1/V) \cdot (\partial V/\partial p)_S$	$\mathrm{Pa^{-1}}$	
Coeficiente de dilatación lineal	α_l	$\alpha_l = (1/l) \cdot (\partial l/\partial T)$	$\mathrm{K^{-1}}$	
Coeficiente de dilatación cúbica	α, α_V, γ	$\alpha = (1/V) \cdot (\partial V/\partial T)_p$	$\mathrm{K^{-1}}$	
Capacidad calorífica,				
a presión constante	C_p	$C_p = (\partial H/\partial T)_p$	$\mathrm{J \cdot K^{-1}}$	
a volumen constante	C_V	$C_V = (\partial U/\partial T)_V$	$\mathrm{J \cdot K^{-1}}$	
Relación de capacidades caloríficas	γ, (κ)	$\gamma = C_p/C_V$	1	
Coeficiente de Joule-Thompson	μ, μ_{JT}	$\mu = (\partial T/\partial p)_H$	$\mathrm{K \cdot Pa^{-1}}$	
Coeficiente del virial, segundo	B	$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \cdots)$	$\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$	
tercero	C		$\mathrm{m^6 \cdot mol^{-2}}$	
Coeficientes de van der Waals	a	$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$	$\mathrm{J \cdot m^3 \cdot mol^{-2}}$	(4)
	b		$\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$	(4)
Factor de compresión (Factor de compresibilidad)	Z	$Z = pV_m/RT$	1	
magnitud X molar parcial	X_B, $(\bar{X}_B)$	$X_B = (\partial X/\partial n_B)_{T,p,nj \neq B}$	(varía)	
Potencial químico (energía molar parcial de Gibbs)	μ	$\mu_B = (\partial G/\partial n_B)_{T,p,nj \neq B}$	$\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$	(5)
Potencial químico estándar	μ°		$\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$	(5)
Actividad absoluta	λ	$\lambda_B = \exp(\mu_B/RT)$	1	
Actividad (relativa)	a	$a_B = \exp[(\mu_B - \mu_B^{\circ})/RT]$	1	
Entalpía molar parcial estándar	H_B°	$H_B^{\circ} = \mu_B^{\circ} + T \cdot S_B^{\circ}$	$\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$	(5)

(*Continuación*)

Nombre	Símbolo	Definición	Unidad SI	Notas
Entropía molar parcial estándar	S_B^o	$S_B^o = -(\partial\mu_B^o/\partial T)_p$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	(5)
Energía (función) de Gibbs de reacción estándar	$\Delta_r G^o$	$\Delta_r G^o = \sum_B \upsilon_B \cdot \mu_B^o$	$J \cdot mol^{-1}$	(5)
Afinidad de reacción	A, ($\mathcal{A}$)	$A = -(\partial G/\partial\xi)_{p,T} = \sum_B \upsilon_B \cdot \mu_B$	$J \cdot mol^{-1}$	(5)
Entalpía de reacción estándar	$\Delta_r H^o$	$\Delta_r H^o = \sum_B \upsilon_B \cdot H_B^o$	$J \cdot mol^{-1}$	
Entropía de reacción estándar	$\Delta_r S^o$	$\Delta_r S^o = \sum_B \upsilon_B \cdot S_B^o$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	
Cociente de reacción	Q	$Q = \prod_B a_B^{\upsilon_B}$	1	
Constante de equilibrio	K^o, K	$K^o = \exp(-\Delta_r G^o/RT)$	1	
Constante de equilibrio, en presiones	K_p	$K_p = \prod_B p_B^{\upsilon_B}$	$Pa^{\Sigma\upsilon}$	
Constante de equilibrio, en concentraciones	K_c	$K_c = \prod_B c_B^{\upsilon_B}$	$(mol \cdot m^{-3})^{\Sigma\upsilon}$	
en molalidades	K_m	$K_m = \prod_B m_B^{\upsilon_B}$	$(mol \cdot kg^{-3})^{\Sigma\upsilon}$	
Fugacidad	f	$f_B = \lambda_B \lim_{p\to 0} (p_B/\lambda_B)_T$	Pa	
Coeficiente de fugacidad	ϕ	$\phi_B = f_B/p_B$	1	
Constante de la ley de Henry	k_H	$k_{H,B} = \lim_{x_B\to 0} (f_B/x_B)$	Pa	
Coeficiente de actividad, en relación con la ley de Raoult	f	$f_B = a_B/x_B$	1	
En relación con la ley de Henry,				
en molalidades	γ_m	$a_{m,B} = \gamma_{m,B} \cdot m_B/m^o$	1	
en concentraciones	γ_c	$a_{c,B} = \gamma_{c,B} \cdot c_B/c^o$	1	
en fracciones molares	γ_x	$a_{x,B} = \gamma_{x,B} \cdot x_B$	1	
fuerza iónica,				
en molalidades	I_m, I	$I_m = 1/2\Sigma m_B z_B^2$	$mol \cdot kg^{-1}$	
en concentraciones	I_c, I	$I_c = 1/2\Sigma c_B z_B^2$	$mol \cdot m^{-3}$	

(1) Tanto $q > 0$ como $w > 0$ indican un aumento de la energía del sistema $\Delta U = q + w$.
(2) Esta magnitud se denomina, a veces, erróneamente, «temperatura centígrada».
(3) Para evitar confusión con la A de área, a veces es conveniente en química de superficies, usar el símbolo F para la energía de Helmholtz.
(4) Para un gas que cumple la ecuación de estado de Van der Waals, dada en la definición, el segundo coeficiente del virial está relacionado con los parámetros a y b de la ecuación de Van der Waals por $B = b - a/RT$.
(5) El símbolo ^{o} se usa para indicar que la magnitud está referida a un estado estándar.

25.8. Otros símbolos y convenciones en termodinámica química

(i) Símbolos usados como subíndices para designar un proceso o reacción química

Estos símbolos deben imprimirse en tipos rectos, sin punto.

Vaporización, evaporación (líquido → gas)	vap
Sublimación (sólido → gas)	sub
Fusión (sólido → líquido)	fus
Transición (entre dos fases)	trs
Mezcla de fluidos	mix
Solución (de soluto en disolvente)	sol
Dilución (de una disolución)	dil
Adsorción	ads
Desplazamiento	dpl
Inmersión	imm
Reacción en general	r
Atomización	at
Reacción de combustión	c
Reacción de formación	f

(ii) Superíndices recomendados

Estándar	$^{\circ}$
Sustancia pura	*
Dilución infinita	$^{\infty}$
Ideal	$^{\mathrm{id}}$
Complejo activado, estado de transición	‡
Magnitud de exceso	$^{\mathrm{E}}$

(iii) Ejemplos del uso de estos símbolos

Los subíndices empleados para designar un proceso químico, recogidos arriba en (i), deben usarse como subíndices del símbolo Δ para designar el cambio de una magnitud termodinámica extensiva asociada con el proceso.

25.9. Propiedades de transporte

Nombre	Símbolo	Definición	Unidad SI
Flujo (de una magnitud X)	J_X, J	$J_X = A^{-1} \cdot dX/dt$	(varía)
Velocidad de flujo volumétrico	q_V, V	$q_V = dV/dt$	$m^3 \cdot s^{-1}$
Velocidad de flujo másico	q_m, $\dot{m}$	$q_m = dm/dt$	$kg \cdot s^{-1}$
Coeficiente de transferencia de masa	k_d		$m \cdot s^{-1}$
Velocidad de flujo de calor	Φ	$\Phi = dq/dt$	W
Flujo de calor	J_q	$J_q = \Phi/A$	$W \cdot m^{-2}$
Conductancia térmica	G	$G = \Phi/\Delta T$	$W \cdot K^{-1}$
Resistencia térmica	R	$R = 1/G$	$K \cdot W^{-1}$
Conductividad térmica	λ, k	$\lambda = J_q/(\partial T/\partial l)$	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Coeficiente de transferencia de calor	h, (k, K, α)	$h = J_q/\Delta T$	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
difusividad térmica	a	$a = \lambda/\rho c_p$	$m^2 \cdot s^{-1}$
coeficiente de difusión	D	$D = -J_n/(dc/dl)$	$m^2 \cdot s^{-1}$

25.10. Números adimensionales

Nombre	Símbolo	Definición
Número de Reynolds	Re	$Re = \rho v l/\eta$
Número de Euler	Eu	$Eu = \Delta p/\rho v^2$
Número de Froude	Fr	$Fr = v/(lg)^{1/2}$
Número de Grashof	Gr	$Gr = l^3 g\alpha\Delta T\rho^2/\eta^2$
Número de Weber	We	$We = \rho v^2 l/\gamma$
Número de Mach	Ma	$Ma = v/c$
Número de Knudsen	Kn	$Kn = \lambda/l$
Número de Strouhal	Sr	$Sr = lf/v$
Número de Fourier	Fo	$Fo = at/l^2$
Número de Péclet	Pe	$Pe = vl/a$
Número de Rayleigh	Ra	$Ra = l^3 g\alpha\Delta T\rho/\eta a$
Número de Nusselt	Nu	$Nu = hl/k$
Número de Stanton	St	$St = h/\rho v c_p$
Número de Fourier para transferencia de masa	Fo	$Fo = Dt/l^2$
Número de Péclet para transferencia de masa	Pe	$Pe = vl/D$
Número de Grashof para transferencia de masa	Gr	$Gr = l^3 g\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_{T,p}\left(\frac{\Delta x \rho}{\eta}\right)$
Número de Nusselt para transferencia de masa	Nu	$Nu = k_d l/D$
Número de Stanton para transferencia de masa	St	$St = k_d/v$
Número de Prandlt	Pr	$Pr = \eta/\rho a$
Número de Schmidt	Sc	$Sc = \eta/\rho D$

(*Continuación*)

Nombre	Símbolo	Definición
Número de Lewis	Le	$Le = a/D$
Número de Reynolds magnético	Rm, Re_m	$Rm = v\mu\kappa l$
Número de Alfvén	Al	$Al = v(\rho\mu)^{1/2}/B$
Número de Hartmann	Ha	$Ha = Bl(\kappa/\eta)^{1/2}$
Número de Cowling	Co	$Co = B^2/\mu\rho v^2$

En las definiciones de las magnitudes adimensionales se emplean los símbolos siguientes: masa (m), tiempo (t), volumen (V), área (A), densidad (ρ), velocidad (v), longitud (l), viscosidad (η), presión (p), aceleración de la gravedad (g), coeficiente de dilatación cúbica (α), temperatura (T), tensión superficial (γ), velocidad del sonido (c), recorrido libre medio (λ), frecuencia (f), difusividad térmica (a), coeficiente de transferencia de calor (h), conductividad térmica (k), capacidad calorífica específica a presión constante (c_p), coeficiente de difusión (D), fracción molar (x), coeficiente de transferencia de masa (k_d), permeabilidad (μ), conductividad eléctrica (κ) y densidad de flujo magnético (B).

25.11. Tablas de conversión de unidades

Nombre	Símbolo	Relación con el SI
Longitud, l		
metro (unidad SI)	m	
centímetro (unidad cgs)	cm	$= 10^{-2}$m
bohr (ua)	a_0, b	$= 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e2 \approx 5{,}39177 \cdot 10^{-11}$ m
ángstrom	Å	$= 10^{-10}$ m
micra	μ	$= \mu$m $= 10^{-6}$ m
milimicra	mμ	$=$ nm $= 10^{-9}$ m
unidad X	X	$\approx 1{,}002 \cdot 10^{-13}$ m
pulgada	in	$= 2{,}54 \cdot 10^{-2}$ m
pie	ft	$= 12$ in $= 0{,}3048$ m
yarda	yd	$= 3$ ft $= 0{,}9144$ m
milla	mi	$= 1.760$ yd $= 1.609{,}344$ m
milla naútica		$= 1.852$ m
unidad astronómica	AU	$= 1{,}49600 \cdot 10^{11}$ m
parsec	pc	$\approx 3{,}08568 \cdot 10^{16}$ m
año luz	l.y.	$\approx 9{,}460528 \cdot 10^{15}$ m
segundo luz		$= 299792458$ m
Área, a		
metro cuadrado (unidad SI)	m^2	
barn	b	$= 10^{-28}$ m^2
acre		$\approx 4046{,}856$ m^2

(*Continuación*)

Nombre	Símbolo	Relación con el SI
área	a	$= 100\ m^2$
hectárea	ha	$= 10^4\ m^2$
Volumen, V		
metro cúbico (unidad SI)	m^3	
litro	l, L	$= dm^3 = 10^{-3}\ m^3$
barril (USA)		$= 158{,}987\ dm^3$
galón (USA)	gal (US)	$= 3{,}78541\ dm^3$
galón (UK)	gal (UK)	$= 4{,}54609\ dm^3$
Masa, m		
kilogramo (unidad SI)	kg	
gramo (unidad cgs)	g	$= 10^{-3}$ kg
masa del electrón (ua)	m_e	$\approx 9{,}10939 \cdot 10^{-31}$ kg
unidad de masa atómica unificada Dalton	u, Da	$= m_a(^{12}C/12) \approx 1{,}660540 \cdot 10^{-27}$ kg
gamma	γ	$= \mu g$
tonelada	t	$= Mg = 10^3$ kg
libra	lb	$= 0{,}45359237$ kg
onza	oz	$\approx 28{,}3495$ g
onza (troy)	oz (troy)	$\approx 31{,}1035$ g
grano	gr	$= 64{,}79891$ mg
Tiempo, t		
segundo (unidad SI y cgs)	s	
ua de tiempo	$\hbar/E_h$	$\approx 2{,}41888 \cdot 10^{-17}$ s
minuto	min	$= 60$ s
hora	h	$= 3.600$ s
día	d	$= 86.400$ s
año	a	≈ 31556952 s
svedberg	Sv	$= 10^{-13}$ s
Fuerza, F		
newton (unidad SI)	N	$= kg \cdot m \cdot s^{-2}$
dina (unidad cgs)	dyn	$= g \cdot cm \cdot s^{-2} = 10^{-5}$N
kilogramo-fuerza	kgf	$= 9{,}80665$ N
Energía, U		
julio (unidad SI)	J	$= kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$
ergio (unidad cgs)	erg	$= g \cdot cm^2 \cdot s^{-2} = 10^{-7}$ J
electronvoltio	eV	$= e \cdot V = 1{,}60218 \cdot 10^{-19}$ J
caloría, termoquímica	cal_{th}	$= 4{,}184$ J
caloría, internacional	Cal_{IT}	$= 4{,}1868$ J
caloría (15 °C)	cal_{15}	$\approx 4{,}1855$ J

(*Continuación*)

Nombre	Símbolo	Relación con el SI
atmósfera litro	$l \cdot atm$	$= 101{,}325$ J
unidad térmica británica	Btu	$= 1055{,}06$ J
Presión, p		
pascal (unidad SI)	Pa	$= N \cdot m^{-2} = kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$
atmósfera	atm	$= 101325$ Pa
bar	bar	$= 10^5$ Pa
torr	Torr	$\approx 133{,}322$ Pa
milímetro de mercurio (convencional)	mmHg	$\approx 133{,}322$ Pa
libras por pulgada cuadrada	psi	$= 6{,}894757 \cdot 10^3$ Pa
Potencia, P		
vatio (unidad SI)	W	$= kg \cdot m^2 \cdot s^{-3}$
caballo (de potencia)	hp	$= 745{,}7$ W
Acción, L, J (momento angular)		
unidad SI	$J \cdot s$	$= kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}$
unidad cgs	$erg \cdot s$	$= 10^{-7}$ J · s
ua de acción	h	$= h/2\pi \approx 1{,}05457 \cdot 10^{-34}$ J · s
Viscosidad dinámica, η		
unidad SI	$Pa \cdot s$	$= kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
poise	P	$= 10^{-1}$ Pa · s
centipoise	cP	$= mPa \cdot s$
Viscosidad cinemática, ν		
unidad SI	$m^2 \cdot s^{-1}$	
stokes	St	$= 10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$
Temperatura termodinámica, T		
kelvin (unidad SI)	K	
grado Rankine[1]	°R	$= (5/9)$ K $T/°R = (9/5)T/K$
Entropía, S		
Capacidad calorífica, C		
unidad SI	$J \cdot K^{-1}$	
clausius	Cl	$= cal_{th} \cdot K^{-1} = 4{,}184$ J · K^{-1}
Entropía molar, S_m		
Capacidad calorífica molar, C_m		
unidad SI	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	
unidad de entropía	u.e.	$= cal_{th} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} =$ $= 4{,}184$ J · K^{-1} · mol^{-1}
Volumen molar, V_m		
unidad SI	$m^3 \cdot mol^{-1}$	

(*Continuación*)

Nombre	Símbolo	Relación con el SI
amagat	amagat	$= V_m$ de un gas real a 1 atm y 273,15K $\approx 22{,}4 \cdot 10^{-3}$ m^3
Densidad en cantidad de sustancia, $1/V_m$		
unidad SI	$mol \cdot m^{-3}$	
Ángulo plano, α		
radián (unidad SI)	rad	
grado	°	$= rad \cdot 2\pi/360 \approx (1/57{,}29578)$ rad
minuto	'	= grado/60
segundo	''	= grado/3600
grado (centesimal)	grad	$= rad \cdot 2\pi/400 \approx (1/63{,}66198)$ rad
Radiactividad, A		
becquerel (unidad SI)	Bq	$= s^{-1}$
curie	Ci	$= 3{,}7 \cdot 10^{10}$ Bq
Dosis de radiación absorbida		
gray (unidad SI)	Gy	$= J \cdot kg^{-1}$
rad	rad	= 0,01 Gy
Dosis equivalente		
sievert (unidad SI)	Sv	$= J \cdot kg^{-1}$
rem	rem	$\approx$ 0,01 Sv

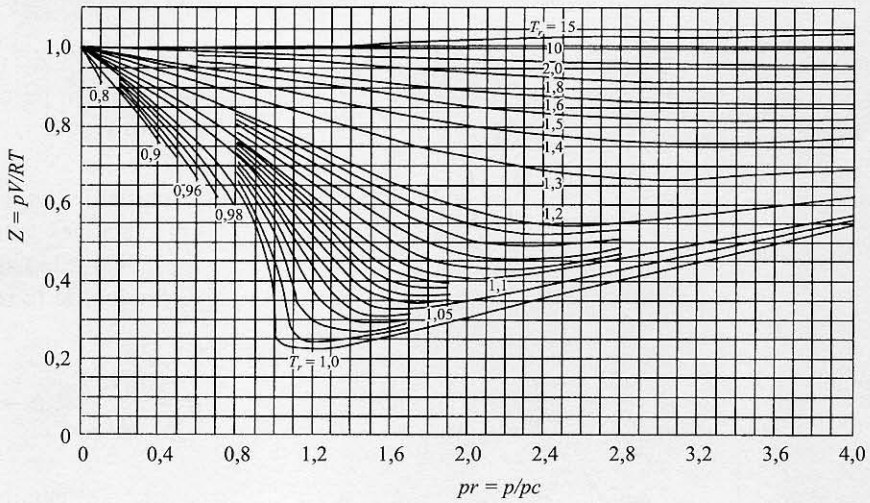
(1) La temperatura Celsius θ está relacionada con la temperatura termodinámica T por la ecuación: $\theta/°C = T/K - 273{,}15$. De forma similar, la temperatura Fahrenheit θ_F está relacionada con la temperatura Celsius θ por la ecuación $\theta_F/°C = (9/5)(\theta/°C) + 32$.

25.12. Tabla con algunas ecuaciones de estado

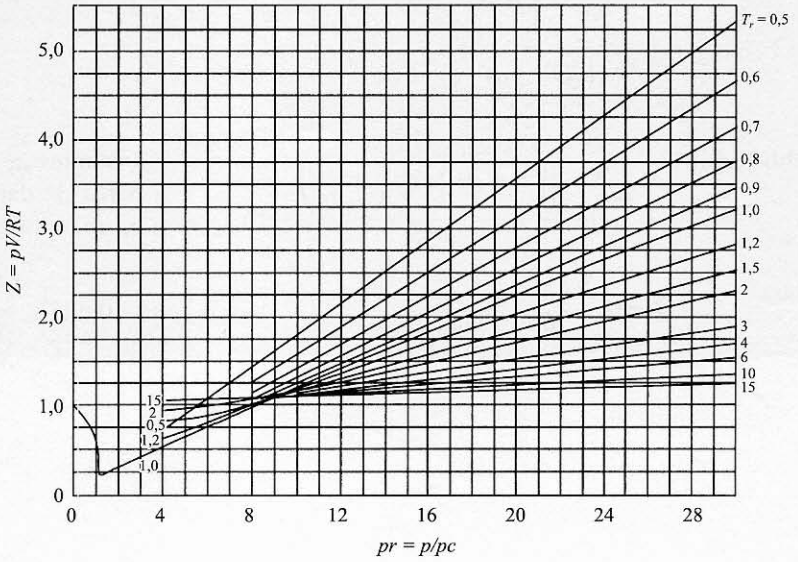
Nombre	Ecuación	Evaluación de funciones o constantes de especies
Ley del gas ideal	$P = \frac{RT}{v}$	Ninguna
Generalizada	$P = \frac{ZRT}{v}$	$Z = \{P_r, T_r, Z_c \text{ o } \omega\}$ tal como se obtiene a partir de datos experimentales
Virial (Onnes)	$P = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \cdots\right)$	A partir de datos volumétricos, correlaciones generalizadas o mecánica estadística, donde B, C, etc., dependen de la temperatura
Van der Waals	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$	$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}$, $b = \frac{RT_c}{8P_c}$
Beattie-Bridgeman	$P = \frac{RT}{v^2}\left(1 - \frac{c}{vT^3}\right)\left[v + B_0\left(1 - \frac{b}{v}\right)\right] - \frac{A_0}{v^2}\left(1 - \frac{a}{v}\right)$	Constantes a, A_0, b, B_0 y c a partir de datos experimentales
	$P = \frac{RT}{v} + \left[B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T}\right]\frac{1}{v^2} + (bRT - a)\frac{1}{v^3}$	
Benedict-Webb-Rubin (B-W-R)	$+ \frac{a\alpha}{v^6} + \frac{c\left(1 + \frac{\gamma}{v^2}\right)\exp\left(-\frac{\gamma}{v^2}\right)}{v^3T^3}$	Constantes a, A_0, b, B_0, c, C_0, γ, a partir de datos experimentales o correlaciones
Redlich-Kwong (R-K)	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0,5}v(v+b)}$	$a = 0{,}4278\frac{R^2T_c^{2,5}}{P_c}$, $b = 0{,}0867\frac{RT_c}{P_c}$

25.13. Gráficas con factores de compresibilidad

25.13.1. Factor de compresibilidad *Z*, frente a presión reducida P_r con temperatura reducida, T_r, como parámetro y factor de compresibilidad crítico $Z_c = 0{,}27$. Abscisa de 0 a 4,0



25.13.2. Factor de compresibilidad *Z*, frente a presión reducida P_r con temperatura reducida, T_r, como parámetro y factor de compresibilidad crítico $Z_c = 0{,}27$. Abscisa de 0 a 28

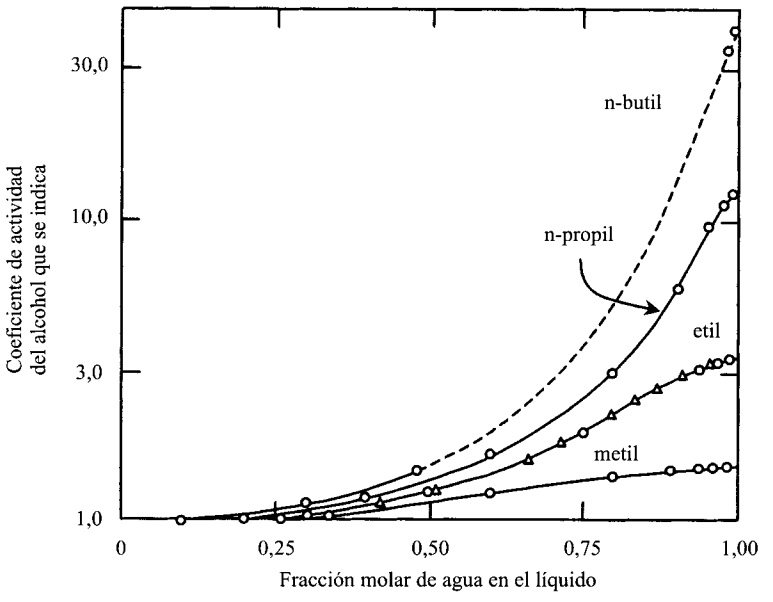


25.14. Ecuaciones empíricas y semiteóricas para la correlación de coeficientes de actividad en fase líquida de parejas binarias

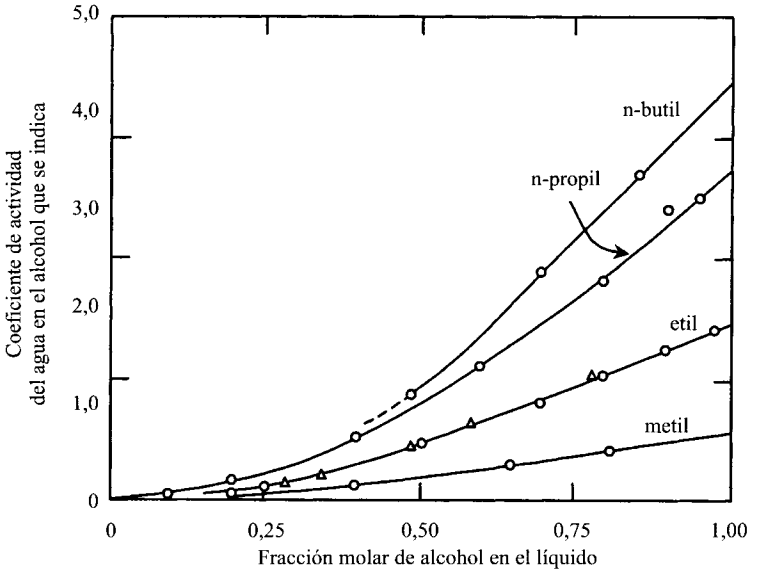
Nombre	Ecuación para la especie 1	Ecuación para la especie 2
Margules (una constante simétrica)	$\log \gamma_1 = Ax_2^2$	$\log \gamma_2 = Ax_1^2$
Margules (dos constantes simétricas)	$\log \gamma_1 = x_2^2[\bar{A}_{12} + 2x_1(\bar{A}_{21} - \bar{A}_{12})]$	$\log \gamma_2 = x_1^2[\bar{A}_{21} + 2x_2(\bar{A}_{12} - \bar{A}_{21})]$
Van Laar (dos constantes)	$\ln \gamma_1 = \dfrac{A_{12}}{\left[1 + \dfrac{x_1 A_{12}}{x_2 A_{21}}\right]^2}$	$\ln \gamma_2 = \dfrac{A_{21}}{\left[1 + \dfrac{x_2 A_{21}}{x_1 A_{12}}\right]^2}$
Scatchard-Hamer (dos constantes)	$\log \gamma_1 = \Phi_2^2\left[A + 2\Phi_1\left(B\dfrac{v_1}{v_2} - A\right)\right]$	$\log \gamma_2 = \Phi_1^2\left[B + 2\Phi_2\left(A\dfrac{v_2}{v_1} - B\right)\right]$
Wilson (dos constantes)	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left[\dfrac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \dfrac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right]$	$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1\left[\dfrac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \dfrac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right]$
NRTL (tres constantes)	$\ln \gamma_1 = x_2^2\left\{\tau_{21}\dfrac{\exp(-2\alpha_{12}\tau_{21})}{[x_1 + x_2\exp(-\alpha_{12}\tau_{21})]^2} + \tau_{12}\dfrac{\exp(-\alpha_{12}\tau_{21})}{[x_2 + x_1\exp(-\alpha_{12}\tau_{21})]^2}\right\}$	$\ln \gamma_2 = x_1^2\left\{\tau_{12}\dfrac{\exp(-2\alpha_{12}\tau_{12})}{[x_2 + x_1\exp(-\alpha_{12}\tau_{12})]^2} + \tau_{21}\dfrac{\exp(-\alpha_{12}\tau_{21})}{[x_1 + x_2\exp(-\alpha_{12}\tau_{21})]^2}\right\}$
UNIQUAC (dos constantes)	$\ln \gamma_1 = \ln\dfrac{\Psi_1}{x_1} + \dfrac{\bar{Z}}{2}q_1\ln\dfrac{\theta_1}{\Psi_1} + \Psi_2\left(\ell_1 - \dfrac{r_1}{r_2}\ell_2\right) - q_1\ln(\theta_1 + \theta_2 T_{21}) + \theta_2 q_1\left(\dfrac{T_{21}}{\theta_1 + \theta_2 T_{21}} - \dfrac{T_{12}}{\theta_2 + \theta_1 T_{21}}\right)$	$\ln \gamma_2 = \ln\dfrac{\Psi_2}{x_2} + \dfrac{\bar{Z}}{2}q_2\ln\dfrac{\theta_2}{\Psi_2} + \Psi_1\left(\ell_2 - \dfrac{r_2}{r_1}\ell_1\right) - q_2\ln(\theta_2 + \theta_1 T_{12}) + \theta_1 q_2\left(\dfrac{T_{12}}{\theta_2 + \theta_1 T_{12}} - \dfrac{T_{21}}{\theta_1 + \theta_2 T_{12}}\right)$

25.15. Gráficas de coeficientes de actividad

25.15.1. Coeficientes de actividad de mezclas de agua y alcoholes normales a 25 °C

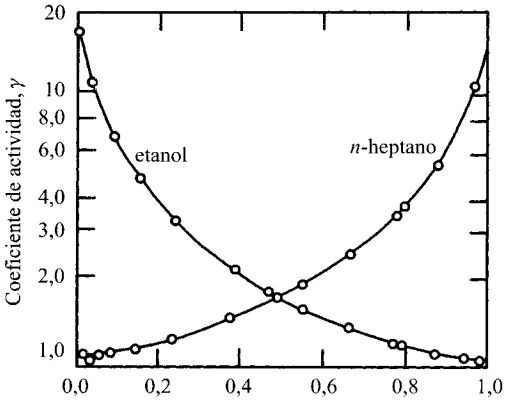


a) Alcoholes en el agua

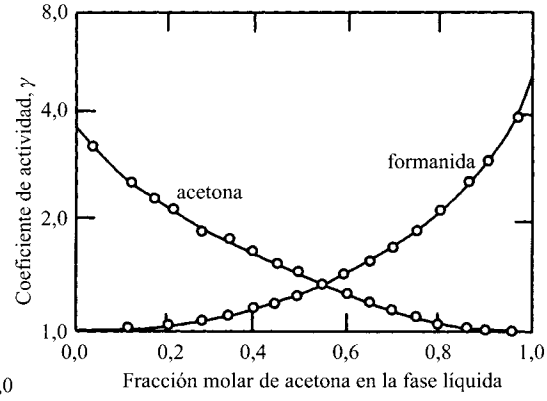


b) Agua en los alcoholes

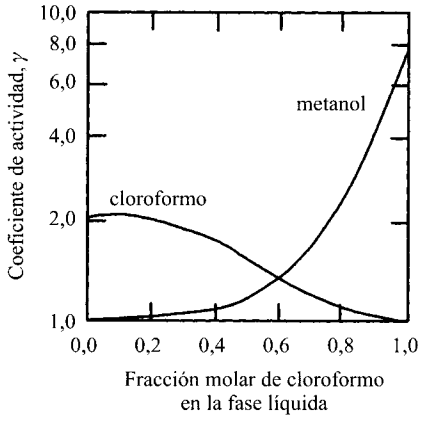
25.15.2. Variaciones típicas de coeficientes de actividad con la composición de sistemas líquidos binarios



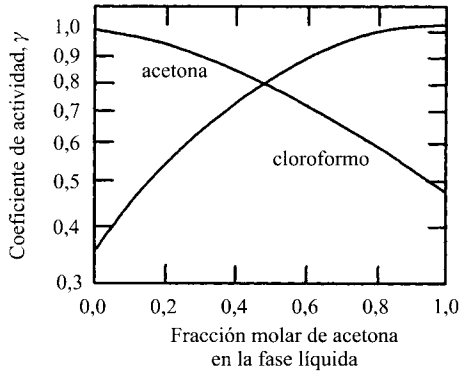
a) Etanol (II)-n-heptano (V)



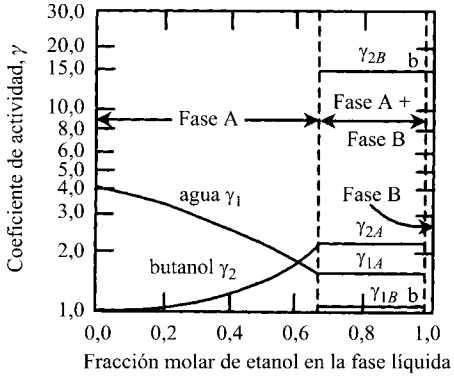
b) Acetona (III)-formamida (I)



c) Cloroformo (IV)-metanol (II)



d) Acetona (III)-cloroformo (IV)



e) Agua (I)-*n*-butanol

25.16. Valores experimentales de coeficientes de difusión

25.16.1. Valores experimentales de coeficientes de interdifusión para algunas mezclas binarias gaseosas a bajas presiones, $P \cdot D_{AB}$ (Pa · m²/s) ≡ (N/m²)(m²/s)

Sistema	T (K)	$P \cdot D_{AB}$ (Pa · m²/s)	Sistema	T (K)	$P \cdot D_{AB}$ (Pa · m²/s)
Acetona-Hidrógeno	296	4,30	Dióxido de carbono-Agua	307,2	2,01
Aire-Dióxido de carbono	276,2	1,44		328,6	2,60
	317,2	1,79		352,3	2,48
Aire-Etanol	313	1,47	Tetracloruro de carbono-oxígeno	296	0,759
Aire-Helio	317,2	7,75	Ciclohexano-Hidrógeno	288,6	3,23
Aire-*n*-Hexano	294	0,81	Ciclohexano-Nitrógeno	288,6	0,741
	328	0,94	Ciclohexano-Oxígeno	288,6	0,756
Aire-*n*-Heptano	294	0,72	Etanol-Helio	423	8,32
Aire-Metanol	273	1,34	Etanol-*n*-Hexanol	423	4,752
Aire-Agua	313	2,92	Helio-Metano	298	6,84
Amoníaco-Dietileter	288,3	1,01	Helio-Metanol	423	10,46
	337,5	1,39	Helio-Neón	242,2	8,02
Amoníaco-Hidrógeno	263	5,78		341,2	14,25
	358	11,1	Helio-Oxígeno	298	7,39
	473	18,8	Helio-*n*-Pentanol	423	5,14
Amoníaco-Nitrógeno	298	2,33	Helio-Isopropanol	423	6,86
Argón-Dióxido de carbono	276,2	1,35	Helio-*n*-Propanol	423	6,85
Argón-Helio	276,2	6,55	Helio-Agua	307,1	9,14
Argón-Hidrógeno	295,4	8,4	Hidrógeno-Metano	288	7,03
Argón-Kriptón	273	1,21	Hidrógeno-Nitrógeno	298	7,94
Argón-Metano	298	2,05		358	10,66
Argón-Neón	273	2,80	Hidrógeno-Piridina	318	4,43
Argón-Xenón	329,9	1,39	Hidrógeno-Dióxido de azufre	285,5	5,32
Benceno-Helio	423	6,18	Hidrógeno-Tiofeno	302	4,05
Benceno-Hidrógeno	311,3	4,09	Hidrógeno-Agua	307,1	9,27
Benceno-Nitrógeno	311,3	1,03	Hidrógeno-Xenón	341,2	7,61
Benceno-Oxígeno	311,3	1,02	Kriptón-Neón	273	2,26
n-Butanol-Helio	423	5,95	Cloruro de metilo-Dióxido de azufre	323	0,78
Dióxido de carbono-Helio	298	6,20	Metano-Agua	352,3	3,61
Dióxido de carbono-Nitrógeno	298	1,69	Nitrógeno-Dióxido de azufre	263	1,05
Dióxido de carbono-Oxígeno	293,2	1,55	Nitrógeno-Agua	352,1	3,64
Dióxido de carbono-Dióxido de azufre	263	0,65	Oxígeno-Agua	352,3	3,57
	473	1,98			

25.16.2. Valores experimentales de coeficientes de difusión, D_{AB} (m^2/s), en disolventes orgánicos a dilución infinita

Soluto A	Disolvente B	T (K)	$D_{AB} \cdot 10^9$
Ácido acético	Acetona	298	3,31
Ácido benzoico	Acetona	298	2,62
Ciclohexano	Acetona	298	2,22
Dióxido de carbono	Alcohol amílico	298	1,91
Agua	Anilina	293	0,70
Ácido acético	Benceno	298	2,09
Tetracloruro de carbono	Benceno	298	1,92
Ácido cinámico	Benceno	298	1,12
Cloruro de etileno	Benceno	281	1,77
Etanol	Benceno	288	2,25
Metanol	Benceno	298	3,82
Naftaleno	Benceno	281	1,19
Dióxido de carbono	i-Butanol	298	2,20
Acetona	Tetracloruro de carbono	293	1,86
Benceno	Clorobenceno	293	1,25
Acetona	Cloroformo	288	2,36
Benceno	Cloroformo	288	2,51
Etanol	Cloroformo	288	2,20
Acetona	Ciclohexano	298	4,06
Tetracloruro de carbono	Ciclohexano	298	1,49
Azobenceno	Etanol	293	0,74
Alcanfor	Etanol	293	0,70
Dióxido de carbono	Etanol	290	3,20
		298	3,42
Glicerina	Etanol	293	0,51
Piridina	Etanol	293	1,10
Urea	Etanol	285	0,54
Agua	Etanol	298	1,132
Agua	Etilenglicol	293	0,18
Agua	Glicerina	293	0,0083
Dióxido de carbono	Heptano	298	6,03
Tetracloruro de carbono	*n*-Hexano	298	3,70
Tolueno	*n*-Hexano	298	4,21
Dióxido de carbono	Keroseno	298	2,50
Agua	*n*-Propanol	288	0,87
Agua	1,2-Propilenglicol	293	0,075
Ácido acético	Tolueno	298	2,26
Acetona	Tolueno	298	2,26
Ácido benzoico	Tolueno	293	1,74
Clorobenceno	Tolueno	293	2,06
Etanol	Tolueno	288	3,00
Dióxido de carbono	White Spirit	298	2,11

25.16.3. Valores experimentales de coeficientes de difusión para gases y no electrolitos a bajas concentraciones en agua, D_{AB} (m^2/s)

Soluto	T (°C)	$D_{AB} \cdot 10^9$	Soluto	T (°C)	$D_{AB} \cdot 10^9$
Ácido acético	20	1,19	Glicerina	15	0,72
Acetona	20	1,16	Glicina	25	1,06
Acetonitrilo	15	1,26	Helio	25	6,28
Aire	20	2,5	Hidrógeno	25	4,50
Alcohol alílico	15	0,90	Kriptón	20	1,68
Amoníaco	12	1,64	Metano	20	1,49
Alcohol i-amílico	15	0,69		60	3,55
Anilina	20	0,92	Metanol	15	1,26
Argón	25	2,00	Neón	20	3,00
Benceno	2	0,58	Óxido nítrico	20	2,07
	20	1,02	Nitrógeno	20	2,6
	60	2,55	Óxido nitroso	25	2,67
Ácido benzoico	25	1,21	Ácido oxálico	20	1,53
Alcohol bencílico	20	0,82	Oxígeno	25	2,10
n-Butano	20	0,89	*i*-Pentanol	15	0,69
i-Butanol	60	2,51		20	0,97
n-Butanol	15	0,77	Propano	15	0,87
Dióxido de carbono	25	1,92	*i*-Propanol	15	0,87
Cloro	25	1,25	*n*-Propanol	25	1,44
Dietilamina	20	0,97	Propileno	20	0,88
Etano	20	1,20	1,2-Propilenglicol	15	0,58
Etanol	20	0,84	Piridina	25	1,06
Acetato de etilo	20	1,00	Ácido salicílico	20	1,20
Etileno	25	1,87	Urea	15	0,80
Etilenglicol	20	1,04	Cloruro de vinilo	25	1,34
	55	2,26		75	3,67
Furfural	20	1,04	Xenón	25	0,60

25.17. Viscosidades dinámicas y capacidades caloríficas de líquidos

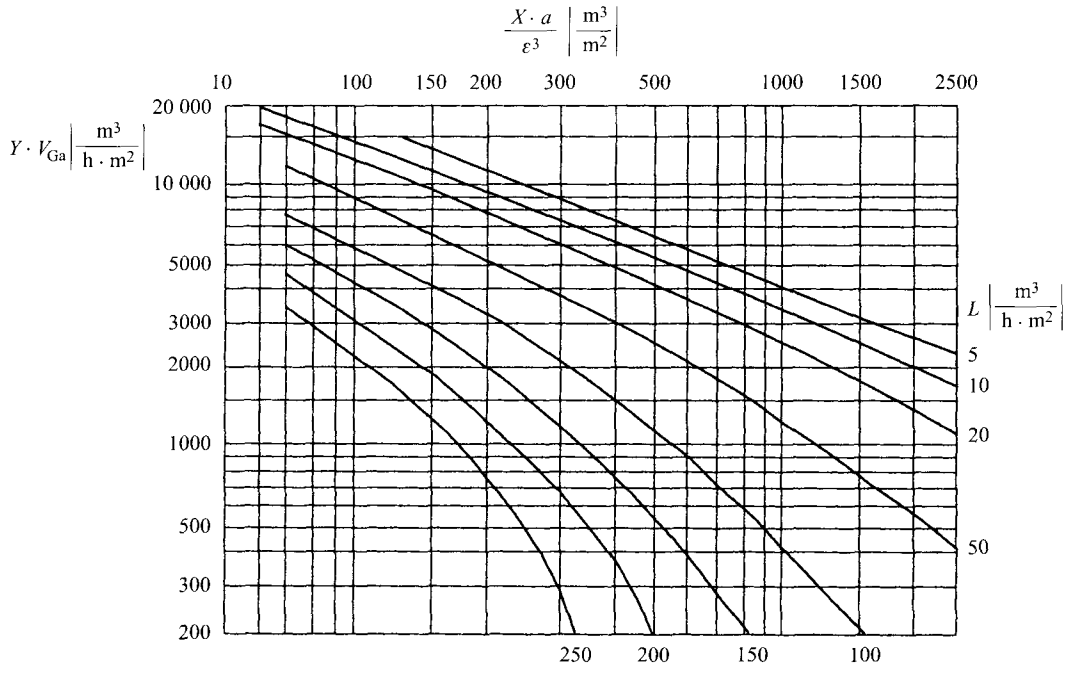
Viscosidad dinámica en $N \cdot s/m^2 = cP \cdot 10^{-3}$						
	Líquido $\mu = Ae^{B/T}$			Gas $\mu \approx \frac{bT^{1,5}}{S+T}$		
Compuesto	Intervalo de T[a] (°C)	$A \cdot 10^6$	B	$b \cdot 10^6$	S	C a 20 °C C_{20}(kJ/(kgK))
Ácido acético	20 a 100	13	1328			2,00
Acetona	−75 a 100	17,1	864	1,17	527	2,16
Aire				1,46	110	
Amoníaco	−50 a 50	8,6	813	1,56	492	4,61
Benceno	20 a 170	8,7	1264	0,99	366	1,73
n-Butanol	−50 a 100	1,06	2324			2,35
Dióxido de carbono	−25 a 20	0,71	1345	1,50	220	2,28 (0 °C)
Tetracloruro de carbono	0 a 175	11,3	1302	1,17	300	0,85
Cloro	−100 a 0	68	470	1,66	336	0,94
Dietileter	−100 a 70	14,5	826	0,94	343	2,34
Etano	−150 a −50	22,8	358	0,97	229	4,31
Etanol	−50 a 100	4,0	1660	1,32	514	2,41
Etileno				1,04	225	2,41 (−100 °C)
n-Heptano	−20 a 100	13	1010	0,88	513	2,36
Hidrógeno				0,65	67	
Metano				1,00	168	4,82 (−100 °C)
Metanol	−75 a 50	7,6	1275	1,44	477	2,50
Nitrógeno				1,40	108	2,15 (−180 °C)
Oxígeno				1,69	126	1,70 (−180 °C)
Propano	−40 a 40	7,8	746	0,86	241	
n-Propanol	−75 a 100	1,4	2154	1,13	497	2,35
Tolueno	−25 a 200	13,3	1110	0,97	420	1,72
Agua	10 a 115	2,6	1750	1,75	626	4,19

C: Capacidad calorífica.

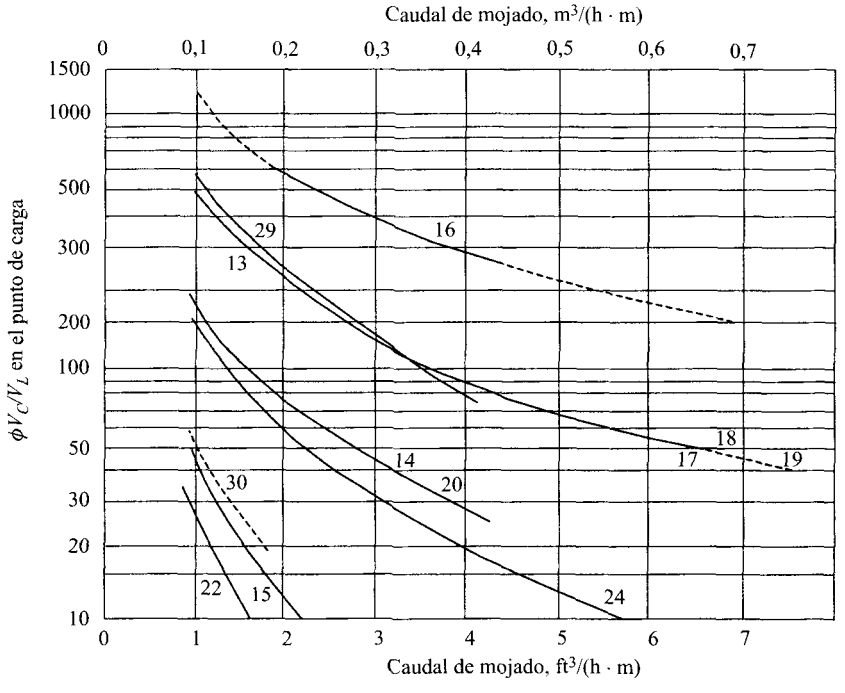
25.18. Capacidades caloríficas de gases y conductividades térmicas de gases y líquidos

	Capacidad calorífica gas (kJ/(kg · K)				Conductividad térmica (W/(m · K))		
	$c_p = A + BT + CT^2 + DT^3$				Líquido $k_T = k_{25} - \alpha(T - 298)$		Gas $k_g = k_{g25}\left(\frac{T}{298}\right)^{1.8}$
Compuesto	A	B · 10^3	C · 10^6	D · 10^6	k_{25}	$\alpha \cdot 10^4$	k_{g25}
Ácido acético	0,081	4,24	−2,92	8,24	0,159	2,0	
Acetona	0,108	4,49	−2,16	3,51	0,160	5,0	0,013
Aire	1,057	−0,37	0,86	2,42			0,026
Amoníaco	1,604	1,40	1,00	−6,96	0,516	(10)	0,024
Benceno	−0,434	6,07	−3,86	9,13	0,145	3,3	0,013
n-Butanol	0,044	5,64	−3,02	6,32	0,153	2,4	0,013
Dióxido de carbono	0,450	1,67	−1,27	3,90	0,08	(10)	0,016
Tetracloruro de carbono	0,265	1,33	−1,48	5,75	0,104	1,8	0,0067
Cloro	0,380	0,48	−5,46	2,18			0,0093
Dietileter	0,289	4,53	−1,40	−1,26	0,133	0,7	0,015
Etano	0,180	5,92	−2,31	2,90			0,021
Etanol	0,196	4,65	−1,82	0,30	0,167	5,6	0,015
Etileno	0,136	5,58	−2,98	6,26	0,119	3,5	0,021
n-Heptano	0,051	6,75	−3,64	7,64	0,123	3,3	0,012
Hidrógeno	13,5	4,60	−6,85	37,9	0,118	(−253 °C)	0,181
Metano	1,200	3,25	0,75	−7,05			0,034
Metanol	0,660	2,21	0,81	−8,90	0,201	3,0	0,016
Nitrógeno	1,112	−0,48	0,96	4,17			0,026
Oxígeno	0,878	0,00	0,55	−3,33			0,026
Propano	0,096	6,95	−3,60	7,29	0,08		0,018
n-Propanol	0,041	5,53	−3,09	7,15	0,156	1,7	0,014
Tolueno	0,264	5,56	−3,00	5,33	0,140	1,6	0,015
Agua	1,790	0,11	0,59	−2,00	0,605	1,5	0,019

25.19. Gráfica para caudales de anegamiento en anillos al azar



25.20. Gráfica para caudales de carga o arrastre y rellenos al azar (anillos)



RELLENOS AL AZAR (ANILLOS)
(dimensiones en pulgadas)

METAL:

17	2 × 2 × 1/4
22	1/2 × 1/2 × 1/16
24	1 × 1 × 3/16

CARBON:

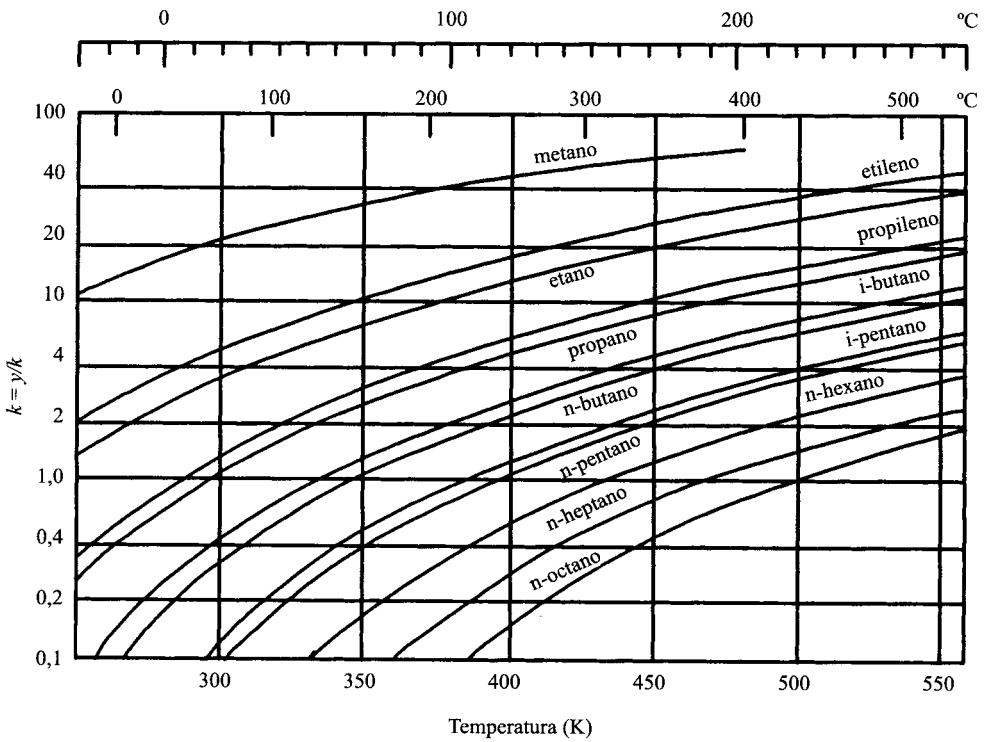
13	2 × 2 × 1/16
14	1 × 1 × 1/16
15	1/2 × 1/2 × 1/32

CERÁMICOS:

16	3 × 3 × 3/8
17	2 × 2 × 1/4
18	2 × 2 × 3/16
19	1,5 × 1,5 × 3/16
20	1 × 1 × 3/32
22	1/2 × 1/2 × 1/16

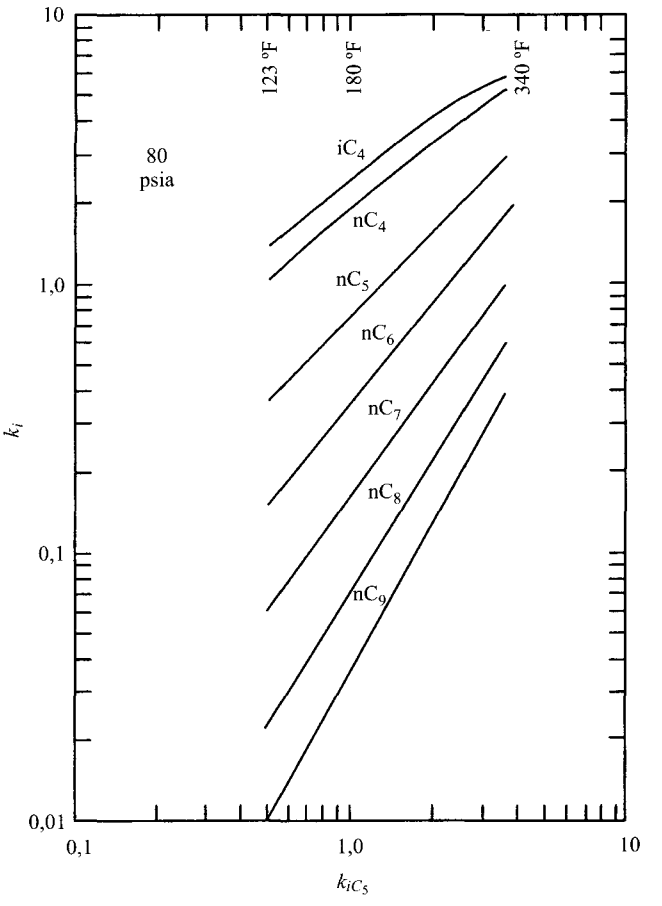
25.21. Gráficas de datos de equilibrio

25.21.1. Datos de equilibrio para algunos hidrocarburos



25.21.2. Constantes de equilibrio para distintos hidrocarburos a la presión de 80 psia

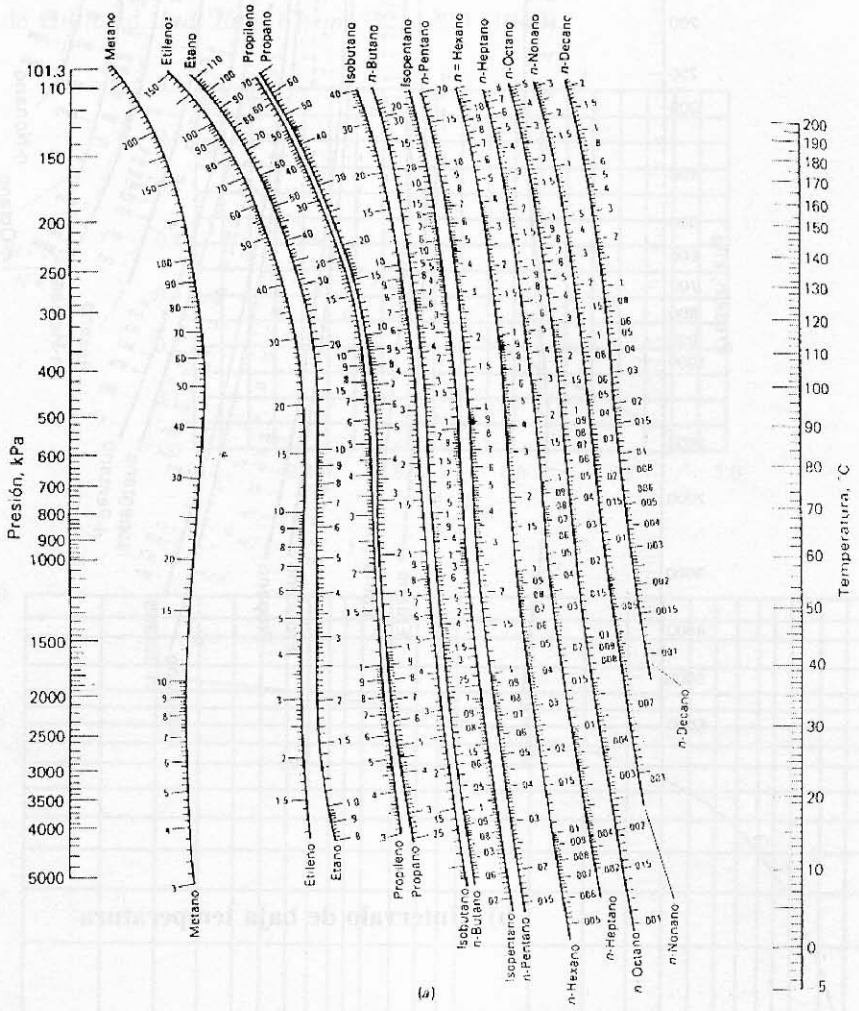
En función de k_{iC_5} y la temperatura en °F como parámetros.



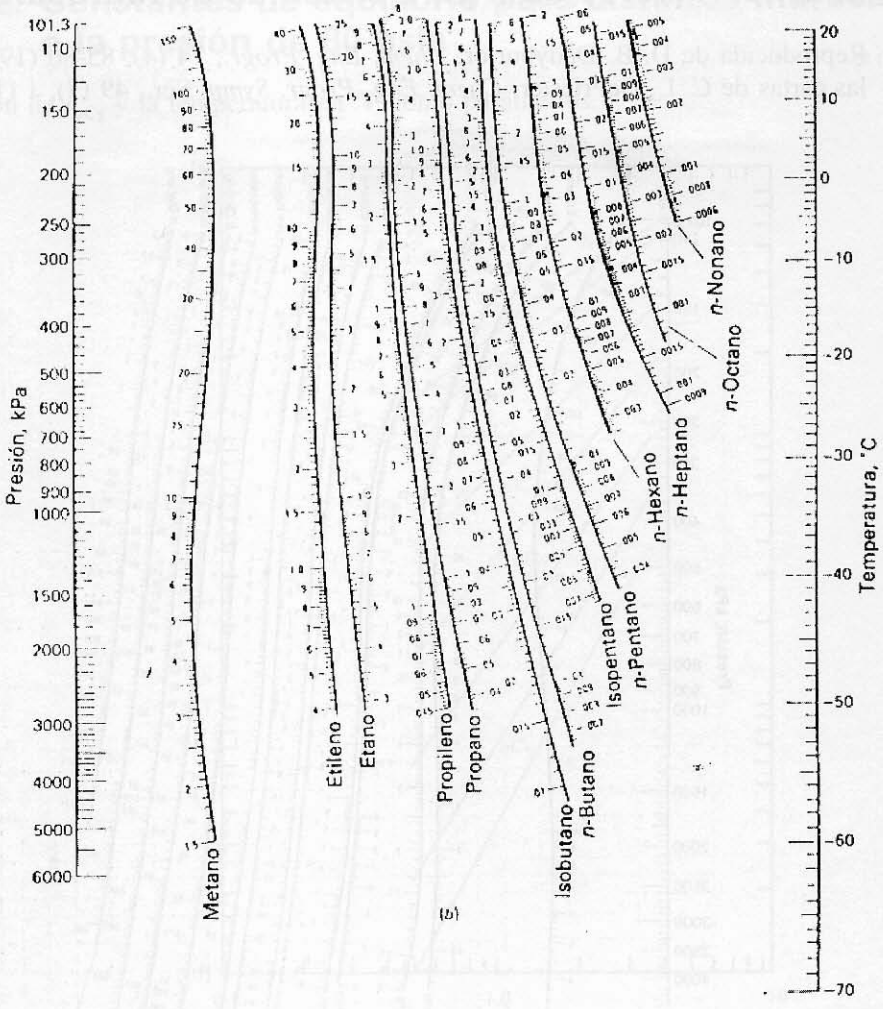
iC_4: Isobutano
nC_4: Butano normal
nC_5: Pentano normal
nC_6: Hexano normal
nC_7: Heptano normal
nC_8: Octano normal
nC_9: Nonano normal

25.21.3. Valores de *k* para sistemas de hidrocarburos ligeros

Reproducida de D. B. Dadyburjor, *Chem. Eng. Progr.*, **74** (4), 85-86 (1978). La versión SI de las cartas de C. L. DePriester, *Chem. Eng. Progr. Symp.* Ser., **49** (7), 1 (1953).



a) Intervalo de alta temperatura

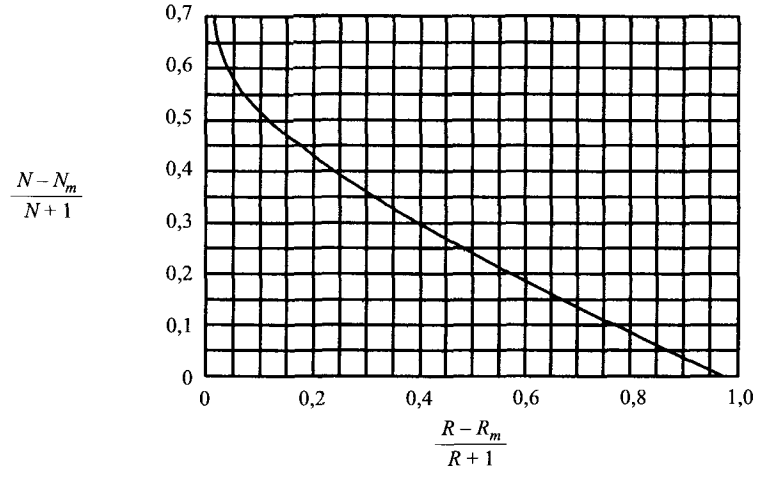


b) Intervalo de baja temperatura

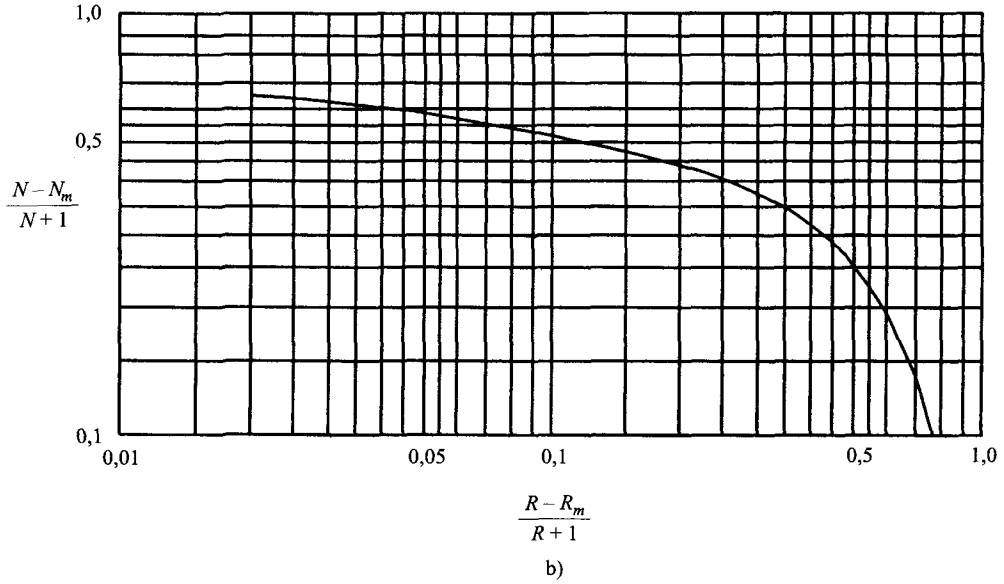
25.22. Gráficas de Gilliland

25.22.1. Gráfica de Gilliland. a) En coordenadas normales; y b) En coordenadas doble logarítmica

Reproducida de Gilliland, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1220 (1940).



a)

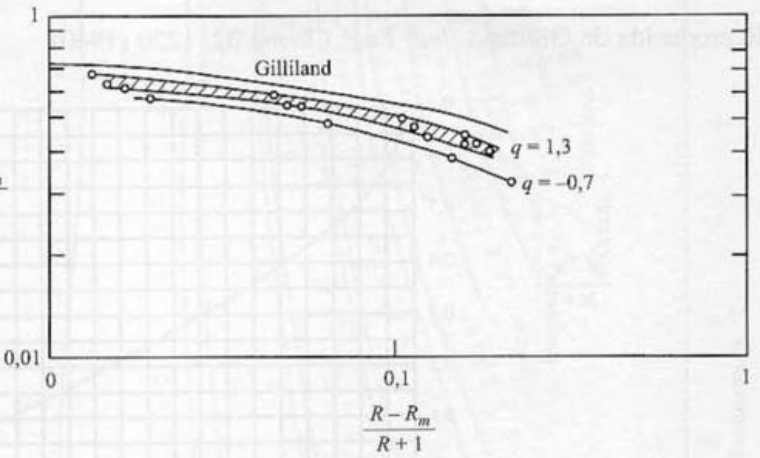


b)

N = Número de etapas teóricas
N_m = Número de etapas teóricas mínimo
R = Razón de reflujo
R_m = Razón de reflujo mínima

25.22.2. Efecto de la condición de la alimentación sobre la correlación de Gilliland

Reproducida de G. Guerreri, *Hydrocarbon Processing*, **48** (8), 137-142 (August, 1969).



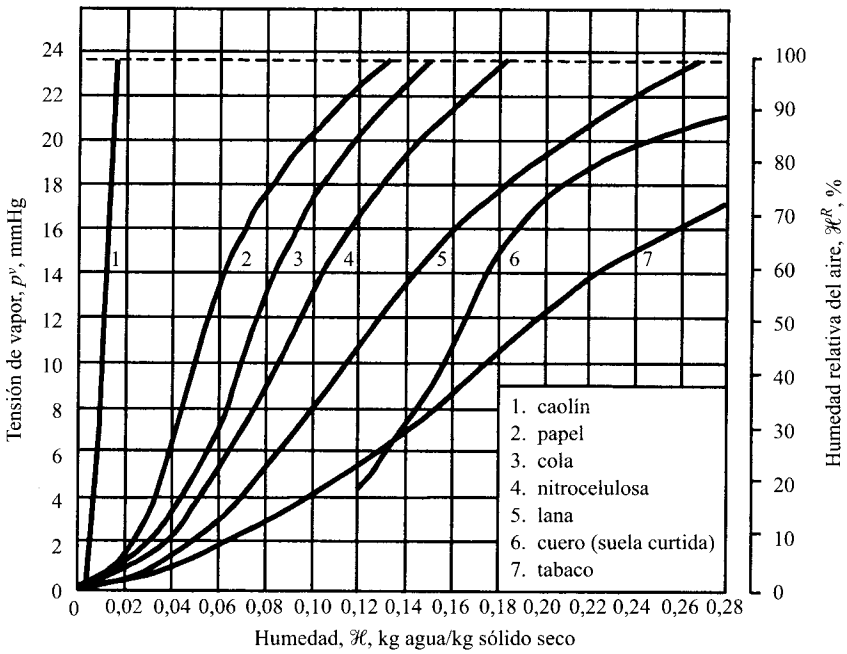
N = Número de etapas teóricas
N_m = Número de etapas teóricas mínimo
R = Razón de reflujo
R_m = Razón de reflujo mínima
q = Parámetro indicativo de la condición térmica del alimento

25.23. Presión de saturación y volumen específico de vapor saturado: p_s y v_s

θ(°C)	p_s (kN/m^2)	v_s (m^3/kg)	θ(°C)	p_s (MN/m^2)	v_s (m^3/kg)	θ(°C)	p_s (MN/m^2)	v_s (m^3/kg)
10	1,228	106,4	90	0,0701	2,361	240	3,348	0,0597
15	1,705	77,96	100	0,1013	1,673	250	3,978	0,0500
20	2,337	57,84	110	0,1433	1,210	260	3,694	0,0421
25	3,166	43,41	120	0,1985	0,891	270	5,505	0,0355
30	4,241	32,94	130	0,2701	0,668	280	6,419	0,0301
35	5,621	25,26	140	0,3614	0,508	290	7,445	0,0255
40	7,374	19,56	150	0,4760	0,392	300	8,592	0,0216
45	9,581	15,28	160	0,6180	0,307	310	9,870	0,0183
50	12,33	12,05	170	0,7920	0,243	320	11,29	0,0155
55	15,74	9,583	180	1,003	0,194	330	12,87	0,0130
60	19,92	7,682	190	1,255	0,1564	340	14,61	0,0108
65	25,01	6,205	200	1,555	0,1273	350	16,54	0,0088
70	31,16	5,048	210	1,908	0,1043	360	18,67	0,0070
75	38,55	4,135	220	2,320	0,0861	370	21,05	0,0050
80	47,36	3,410	230	2,798	0,0715	374	22,09	0,0036

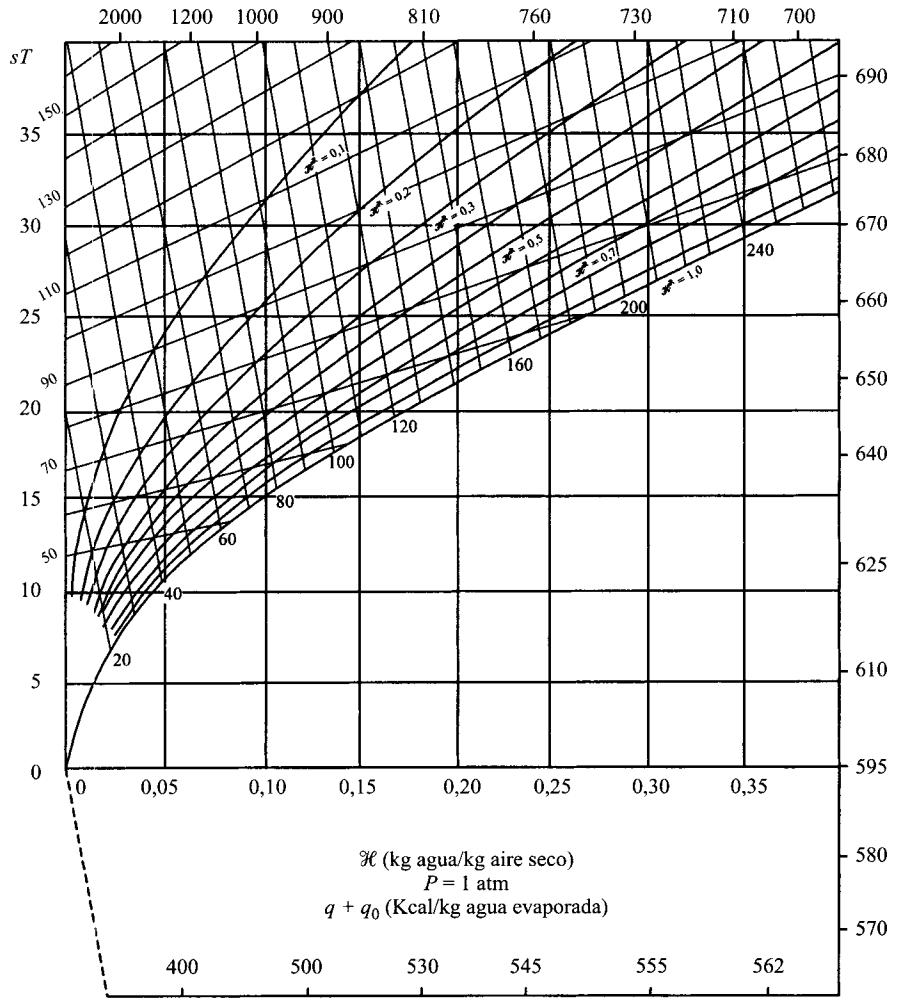
25.24. Datos de equilibrio sólido-fluido

25.24.1. Tensión de vapor de algunas sustancias en función de la humedad, a 25 °C

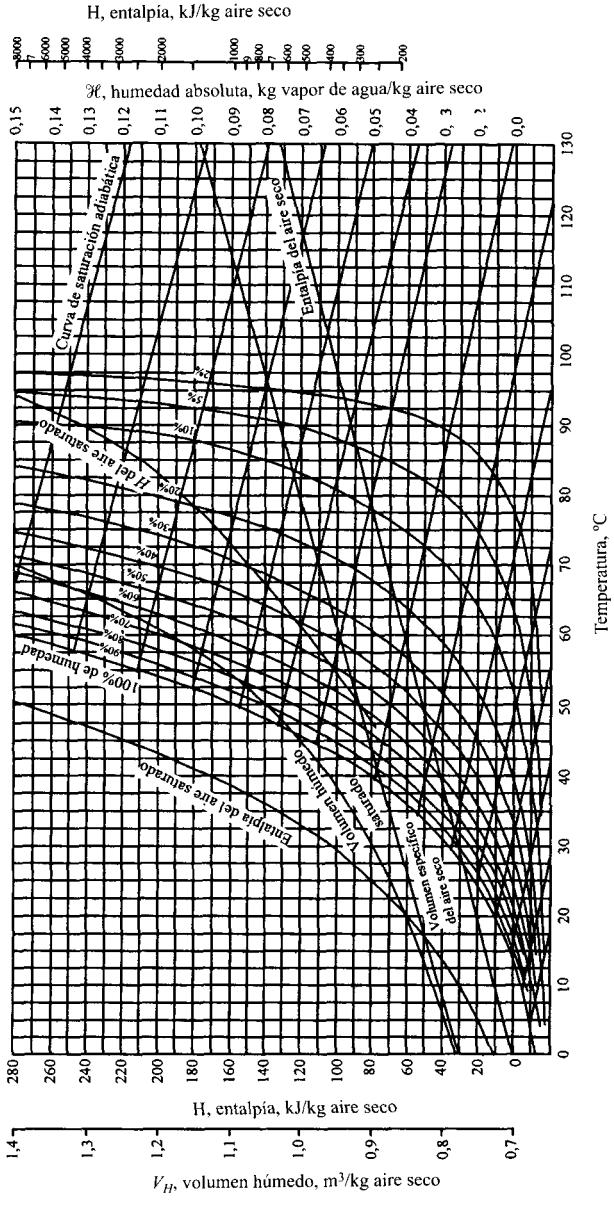


25.25. Sistemas aire-agua

25.25.1. Diagrama de Mollier



25.25.2. Diagrama psicrométrico



Bibliografía

Enciclopedias, manuales y otras obras
- Enciclopedias
- Manuales
- Tablas y datos

Operaciones básicas
- Obras generales de introducción
- Obras especiales

Fenómenos de transporte

Transferencia de materia
- Obras generales
- Obras específicas
  - Destilación
  - Extracción
  - Absorción
  - Adsorción e intercambio iónico
  - Interacción aire-agua, secado y cristalización

Enciclopedias, manuales y otras obras

Enciclopedias

CHEREMISINOFF, N. P. (Ed.): *Encyclopedia of Fluid Mechanics* (8 vol.). Gulf Pub. Co., Houston, Texas (1986-88).

CONSIDINE, D. M. (Ed.): *Chemical and Process Technology Encyclopedia.* McGraw Hill, New York (1974).

CREMER, H. W. y DAVIES, T. (Eds.): *Chemical Engineering Practice* (12 vol.). Butterworths, London (1956-65). A partir del vol. 7 los editores son CREMER, H.W. y WATKINS, S.B.

KIRK, R. E. y OTHMER, D. F. (Eds.): *Encyclopedia of Chemical Technology* (24 vol.), (2.ª Ed.). Interscience Publ., New York (1963-72). Hay una traducción al castellano de la 1.ª Ed. (UTEHA, México, 1961-66). 3.ª Ed. John Wiley, New York (1978).

KROSCHWITZ, J. I. y KOWE-GRANT, M. (Eds.): *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, (4.ª Ed.). Wiley-VCH, London (1991-).

MEAD, W. J.: *Encyclopedia of Chemical Process Equipment.* Van Nostrand Co., New York (1964).

McKETTA y CUNNINGHAM: *Encyclopedia of Chemical Processing and Design.* Marcel Decker In., New York (1976-).

MONTEL, C. (Ed.): *Techniques de L'Ingenieur»* (4 vol.). Editions Techniques, París (1965).

RUTHVEN, D. M. (Ed.): *Encyclopedia of Separation Technology.* Wiley-VCH, London (1997).

ULLMAN'S ENCICLOPADIE DER TECHNISCHEN CHEMIE: (16 vol.), (3.ª Ed.). Urband Schwarzemberg, Berlín (1951-64). Traducción al castellano de la 2.ª Ed. Ed. G. Gili, Barcelona. 4.ª Edición (25 vol.). VCH (1972-84). *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* 5.ª Ed. (36 vol.) (1984-).

WEL, J. *y Col.* (Eds.): *Advances in Chemical Engineering* (18 vol.). Academic Press, San Diego (1956-1992).

Manuales

BLAND, W. F. y DAVIDSON R. L.: *Petroleum Processing Handbook.* McGraw Hill, New York (1958).

BLAS, L.: *Agenda del Químico.* Aguilar, Madrid (1942).

BOLZ, R. E. y TUV, G. L. (Eds.): *Handbook of Tables for Applied Engineering Science*, (2.ª Ed.). C.R.C. Press, Boca Ratón, Fl. (1973).

CHEREMINISOFF, N. P.: *Handbook of Chemical Process Equipment.* Butterworths-Heinemann, Oxford (1999).

CLARKE, L. y DAVIDSON, R. L.: *Manual for Process Engineering Calculations.* McGraw Hill, New York (1962).

FLUGGE, W.: *Handbook of Engineering Mechanics.* McGraw Hill, New York (1962).

HICKS, G.: *Standard Handbook of Engineering Calculations*. McGraw Hill, New York (1972).

HUTTE: *Manual del Ingeniero Químico*, (2.ª Ed.). G. Gili, Barcelona (1948).

LIDE, D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (73.ª Ed.), C.R.C. Press, Boca Ratón, Fl. (1992-93).

MINER, F. D. y SEASTONE, J. B.: *Handbook of Engineering Materials*. J. Wiley, New York (1955).

PERRY, J. H. (Ed.): *Chemical Engineer's Handbook*, (5.ª Ed.). McGraw Hill, New York (1973).

PERRY'S CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK (6.ª Ed.). McGraw Hill, New York (1984).

RAZNJEVIC, K.: *Handbook of Thermodinamic Tables and Charts*. McGraw Hill, New York (1976).

Traducción al castellano. *Manual del Ingeniero Químico*. UTEHA, México (1958), (de la 3.ª Ed.).

Traducción al español de la 7.ª Ed. Interamericana de España, S.A.U. Madrid (2001).

Traducción al español de la 6.ª Ed. *Manual del ingeniero Químico*. McGraw Hill, México (1989).

WALAS, S. M.: *Chemical Process Equipment. Selection and Design*. Butterworths-Heinemann, Oxford (1988).

WEAST, R. C. y ASTLE, M. J.: *Handbook of Data of Organic Compounds*. C.R.C. Press, Boca Ratón, Fl. (1985).

Tablas y datos

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE: *Technical Data Book Petroleum Refining*, (4.ª Ed.). Washington D.C. (1977-86).

BOUBLILK, T., FRIED, V. y HALA, E.: *The Vapor Pressures of Pure Compounds*. Elsevier, Amsterdam (1973).

CANJAR, L. N. y MANNING, F. S.: *Thermodynamic Properties and Reduced Correlation for Gases*. Gulf Publ. Co., Houston (1972).

CHU, J. Ch.: *Distillation Equilibrium Data*. Reinhold, New York (1960).

FRANCIS, A. W.: *Liquid-Liquid Equilibrium*. John Wiley, New York (1963).

FREDENSLUND, A. GMEHLING, F. RASMUSSEN, P.: *Vapor-Liquid Equilibrium Using UNIFAC*. Elsevier, Amsterdam (1976).

GALLANT, R. W.: *Physical Properties of Hydrocarbons*, (2 vol.). Gulf Publ. Co., Houston (1971).

GERRARD, W.: *Solubilities of Gases and Liquids. A Graphical Approach*. Plenum Press, New York (1976).

HALA, E. y COL.: *Vapour-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures*. Pergamon Press, London (1968).

HORSEY, L. H.: «Azeotropic Data». *American Chemical Society*, Washington (1973).

HOUGEN, O. A., WATSON, K. M. y RAGATZ, R. A.: *Chemical Process Principles Charts*. J. Wiley, New York (1964).

JORDAN, T. E.: *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, (2 vol.). Elsevier, London (1955).

JORDAN, T. E.: *Vapor Pressure of Organic Compounds*. Interscience, New York (1955).

KESTIN, S. W.: *Transport Properties of Fluids: Thermal Conductivity, Viscosity, and Diffusion Coefficient*. Taylor and Francis, London (1988).

KOTHANDARAMAN, C. P. y SUBRAMANYAN, S.: *Heat and Mass Transfer Data Book*. JohnWiley, New Delhi (1977).

LANDOLT-BODENSTEIN: *Physicalisch-Chemische Tabellen*, (6.ª Ed.). Springer Verlag, Berlín (1950-66).

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES AND NATIONAL RESEARCH COUNCIL: *International Critical Tables*, (7 vol.). McGraw Hill, New York (1926-30).

RENON, H. (Ed.): *Fluid Properties Phase Equilibria for Chemical Process Design*. Elsevier, Amsterdam (1986).

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., SHERWOOD, T. K. y POLING, B. E.: *The Properties of Gases and Liquids*, (4.ª Ed.). McGraw Hill, New York (1987).

REID, R. C. y SHERWOOD, T. K.: *The Properties of gases and liquids*, (2.ª Ed.). McGraw Hill, New York (1966). «Propiedades de los Gases y Líquidos: Su Estimación y Correlación», UTEHA, México (1968).

ROSS, T. K. y FRESHWATER, D. C.: *Chemical Engineering Data Book*. Leonard Hill, London (1962).

STEPHEN, H. y STEPHEN, T.: *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, (2 vol.). Pergamon Press, London (1963-64).

TIMMERMANS, J.: *The Physico-Chemical Constants of Binary Sistems in Concentrated Solutions*, (4 vol.). Interscience, New York (1959-60).

WATKINS, R. N.: *Petroleum Refinery Distillations*. Gulf Publ. Co., Houston (1972).

WICHTERLE, I., LINEX, J. y HALA, E.: *Vapor-Liquid Equilibrium Data Bibliography*. Elsevier, New York (1973).

Operaciones básicas

Obras generales de introducción

ACRIVOS, A. (Ed.): *Modern Chemical Engineering. I. Physical Operations*. Reinhold, New York (1963).

ANDERSEN, W. L. y WENZEL, L. A.: *Introduction to Chemical Engineering*. McGraw Hill, New York (1961).

BADGER, W. L. y BANCHERO, J. T.: *Introduction to Chemical Engineering*. McGraw Hill, New York (1955). Traducción al castellano *Introducción a la Ingeniería Química*. Castillo, Madrid (1967).

BARIOU, B.: *Technologie, Introduction au Genie Chimique*. Dunod, París (1971).

BENEDEK, P. y LASZLO, A.: *Les Bases Scientifiques du Genie Chimique*. Dunod, París (1972).

BENNET, C. D. y MYERS, J. E.: *Momentum, Heat and Mass Transfer*, (3.ª Ed.). McGraw Hill. Traducción al español por Ed. Reverté, barcelona (1979).

BLACKADDER, D. A. y NEDDERMAN, R. M.: *A Handbook of Unit Operations*. Academic Press, London (1971).

BROWN, G. G.: *Unit Operations*. J. Wiley, New York (1950). Traducción al castellano *Operaciones Básicas de la Ingeniería Química*. Marín, Barcelona (1954).

COSTA NOVELLA, E. *y Col.*: *Ingeniería Química*. Ed. Alhambra.
Vol. 1: *Conceptos generales*.
Vol. 2: *Fenómenos de transporte*.
Vol. 3: *Flujo de fluidos*.
Vol. 4: *Transmisión de calor*.
Vol 5: *Transferencia de materia* (1.ª parte).

COULSON, J. M. y col.: *Chemical Engineering*, (5 vol.), (4º Ed.). Pergamon Press, London (1968-79). Traducción al español *Ingeniería Química*. Reverté, Barcelona (1977-84).

DE RIENZO, P. P.: *Chemical Engineering*. The McMillan Co., New York (1964).

FOUST, A. S. y col.: *Principles of Unit Operations*, (2.ª Ed.). John Wiley, New York (1979). Traducción al español *Principios de las Operaciones Unitarias*. CECSA, México, D.F. (1976).

GEANKOPLIS, C. J.: *Transport Processes and Unit Operations*. Allyn and Bacon, Boston (1979).

GRISKEY, R. G.: *Transport Phenomena and Unit Operations*: *A Combined Approach*. J. Wiley, New York (2002).

HENLEY, E. J. y SEADER, J. D.: *Operaciones de Separación por Etapas de Equilibrio en Ingeniería Química*. Reverté, Barcelona (1988).

HOLLAND, C. D.: *Fundamentals and Modelling of Separation Processes. Absorption, Distillation, Evaporation and Extraction*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1975).

LITTLEJOHN, Ch. E. y MEENAGHAN, G. F.: *An Introduction to Chemical Engineering*. Reinhold Publ., New York (1959). Traducción al castellano *Introducción a la Ingeniería Química*. CECSA, México (1963).

LYDERSEN, A. L.: *Mass Transfer in Engineering Practice*. John Wiley, New York (1985).

McCABE, W. L. y SMITH, J. C.: *Unit Operations of Chemical Engineering*, (3.ª Ed.). McGraw Hill, New York (1976). Traducción al castellano *Operaciones Básicas de la Ingeniería Química*. Reverté, Barcelona (1959).

McCABE, W. L., SMITH, J. C. y HARRIOT, P.: *Unit Operations in Chemical Engineering*, (5.ª Ed.). McGraw Hill (1985). Traducción al español *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*, (4.ª Ed.). Reverté, Barcelona (1991).

McKETTA, J. J.: *Unit Operations Handbook*, (2 vol.). Dekker, New York (1992).

McKETT, K.: *Unit Operation Handbook*. Marcel Dekker, New York (1992).

RIUS, A.: *Introducción a la Ingeniería Química.* Alfa, Madrid (1944).

SCHWEITZER, P. A.: *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers.* McGraw Hill, New York (1979).

THATCHER, C. M.: *Fundamentals of Chemical Engineering.* C.E. Merrill Boocks, Ohio (1962). Traducción al castellano *Fundamentos de Ingeniería Química.* CECSA, México (1965).

THOMPSON, E. y CECKLER, W. H.: *Introduction to Chemical Engineering.* McGraw Hill, New York (1977). Traducción al español *Introducción a la Ingeniería Química.* McGraw Hill, Bogotá (1979).

TREYBAL, R. E.: *Operaciones de Transferencia de Masa.* McGraw Hill, New York (1980)

VIÁN, A. y OCÓN, J.: *Elementos de Ingeniería Química,* (3.ª Ed.). Aguilar, Madrid (1964). (5º Ed.), Aguilar, Madrid (1976).

WALKER, W. H., LEWIS, W. K., McADAMS, W. H. y GUILLILAND, E. R.: *Principles of Chemical Engineering,* (3.ª Ed.). McGraw Hill, New York (1937). Traducción al castellano *Principios de Ingeniería Química.* CECSA, México (1967).

WELTY, J. R. y col.: *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer.* Wiley-V.C.H., Weinheim (2001).

Obras especiales

DUNCAN, T. M. y REIMER, J. A.: *Chemical Engineering Design and Analysis.* Cambridge Univ. Press, Cambridge 81998).

DREW, T. B. y HOOPES, J. W. (Eds.): *Advances in Chemical Engineering.* Academic Press, London (1956-85).

COULSON, J. M. y RICHARDSON, J. F.: *Chemical Engineering,* (5.ª Ed.). Butterworths-Heinemann, Oxford (1991-96):
Vol. 1: *Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer.*
Vol. 2: *Particle Technology and Separation processes.*
Vol. 3: *Chemical and Biochemical Reactors and Process Control.*
Vol. 4: *Solutions to the Problems in Volume 1.*
Vol. 5: *Solutions to the Problems in Volume 2.*
Vol. 6: *Chemical Engineering Design.*

INGHAM: *Chemical Engineering Dynamics,* (2.ª Ed.). Wiley-V.C.H., Weinheim (2000).

RICE: *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers.* Wiley-V.C.H., Weinheim (1995).

TECHNIP EDITIONS: *Petroleum Refining.* Technip, París (1995-2001):
Vol. 1: *Crude Oil. Petrolem Products. Process Flowsheets.*
Vol. 2: *Separation Processes.*
Vol. 3: *Conversion Processes.*
Vol. 4: *Materials and Equipments.*
Vol. 5: *Refinery Operations and Management.*

Fenómenos de transporte

BEEK, W. J. y MUTTZALL, K. M.: *Transport Phenomena*, (2.ª Ed.). Wiley, London (1999).

BENNETT, C. D. y MYERS, J. E.: *Momentum, Heat and Mass Transfer*. McGraw Hill, New York (1962).

BIRD, R. B., STEWART, W. E. y LIGHTFOOT, E. N.: *Transport Phenomena*. J. Wiley, New York (1960). Traducido al castellano *Fenómenos de Transporte*. Reverté, Barcelona (1964).

BIRD, R. B., STEWART, W. E. y LIGHTFOOT, E. N.: *Transport Phenomena*, (2.ª Ed.). Wiley, London (2001).

BRENNER, H. y EDWARDS, D. A.: *Macrotransport Processes*. Butterworths-Heinemann, Stoneham (1993).

BRODKEY, R. S. y HERSCHEY, H. C.: *Transport Phenomena. A Unified Approach*. McGraw Hill, New York (1988).

EDWARDS, D. A *y Col.*: *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Butterworths-Heinemann, Stoneham (1994).

EDWARDS, D. K. *y Col.*: *Transfer Processes. An Introduction to Difussion, Convection and Radiation*, (2.ª Ed.). McGraw Hill, New York (1979).

ECKERT, E. R. G., y DRAKE, R. M.: *Analysis of Heat Transfer and Mass Transfer*. McGraw Hill, New York (1969).

EHLERS, J. *y Col.*: *Transport Phenomena*. Springer Verlag, New York (1974). FAHIEN, R. W.: *Fundamentals of Transport Phenomena*. McGraw Hill, New York (1983).

FOUST, A. S. WENZEL, L. A. *y Col.*: *Principles of Unit Operations*. J. Wiley, New York (1960). (2.ª Ed.), (1979). Traducción al castellano *Principios de Operaciones unitarias*. CECSA, México (1961).

GEANKOPLIS, C. J.: *Mass Transfer Phenomena*. Holt, Rinehart and Winston Inc., New York (1972).

GEANKOPLIS, C. J.: *Transport Processes and Unit Operations*, (3.ª Ed.). Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1993). Traducción al español de la 1.ª Edición *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. CECSA, México (1982).

GRASSMAN: *Physical Principles of Chemical Engineering*. Pergamon Press, London (1971).

LIGHTFOOT, E. N.: *Transport Phenomena and Living Systems*. J. Wiley, New York (1974).

LYKOV, A. V. y MIKHAILOV, Y. A.: *Theory of Heat and Mass Transfer*. Traducción del ruso por Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1965).

KAY, J.: *An Introduction to Mechanics of Fluids and Heat Transfer*. Cambridge University Press, London (1968).

ROHSENOV, W. N. y CHOI, N. Y.: *Heat, Mass and Momentum Transfer*. Prentice Hall, New York (1961).

ROSNER, D. E.: *Transport Processes in Chemically Reacting Flow Systems*. Butterworths, London (1986).

SAATDJIAN, E.: *Transport Phenomena: Equations and Numerical Solutions*. Wiley, London (2000).

SISSON, L. E. y PITTS, D. R.: *Elements of Transport Phenomena*. McGraw Hill, New York (1970).

SCHIESSER, W. E. y SILEBI, C. A.: *Computational Transport Phenomena. Numerical Methods for the Solution of Transport Problems*. Cambridge University Press, Cambridge (1997).

SLATTERY, J. C.: *Momentum, Energy and Mass Transfer in Continua*. McGraw Hill, New York (1972).

SLATTERY, J. C.: *Momentum, Energy and Mass Transfer in Continua*, (2.ª Ed.). Krieger, Huntington, New York (1981).

SLATTERY, J. C.: *Interfacial Transport Phenomena Process*. Springer Verlag, New York (1990).

SLATTERY, J. C.: *Advanced Transport Phenomena*. Cambridge University Press, Cambridge (1999).

SMITH, H. y JENSEN, M. H.: *Transport Phenomena*. Oxford University Press, Oxford (1989).

WELTY, J. R., WICKS, Ch. E. y WILSON, R. E.: *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*. J. Wiley, New York (1969). (2.ª Ed.), (1976).

Transferencia de materia

Obras generales

ASTARITA, G. y SAVAGE, D. W.: *Gas Treating with Chemical Solvents*. John Wiley, New York (1983).

BILLET, R.: *Packed Towers in Processing and Environmental Technology*. V.C.H., Weinheim (1995).

BLUMBERG, R.: *Liquid-Liquid Extraction*. Academic Press, San Diego (1988).

BRIAN, P. L.: *Staged Cascades in Chemical Processing*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1972).

CUNNINGHAM, R. E. y WILLIAMS, K. J.: *Diffusion in Gases and Porous Media*. Plenum Publishing Co., New York (1980).

CUSSLER, E. L.: *Diffusion. Mass Transfer in Fluid Systems*, (2.ª Ed.). Cambridge University Press, Cambridge (1997).

HANSON, D. N. *y Col.*: *Computational Multistage Separation Processes*. Van Nostrand, New York (1962).

HENLEY, E. J. y STAFFIN, N. K.: *Stagewise Process Design*. John Wiley, New York (1963).

HEWITT, G. F. *y Col.*: *Multiphase Science and Technology*. Hemisphere Publishing Co., New York (1981).

HINES, A. L. y MADDOX, R. N.: *Mass Transfer. Fundamentals and Applications*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1985).

HOLLAND, C. D.: *Computer Method for Solving Dynamic Separation Problems*. McGraw Hill, New York (1983).

HOLLAND, C. P.: *Fundamentals and Modelling of Separation Processes. Absorption, Distillation, Evaporation and Extraction*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1975).

KING, C. J.: *Separation Processes*, (2.ª Ed.). McGraw Hill, New York (1980). Traducción al español *Procesos de Separación*. Reverté, Barcelona (1980).

KING, M. B.: *Phase Equilibria in Mixtures*. Pergamon Press, Oxford (1969).

LIBERTI, L. y MILLAR, J. R.: *Fundamentals and Applications of Ion Exchange*. Martinus Nijhoff, Dordrecht (1985).

LI, N. N. y STRATHMANN, K.: *Separation Technology*. AIChE, New York (1988).

LYDERSEN, A. L.: *Mass Transfer in Engineering Practice*. John Wiley, New York (1985).

MYULT, J. *y Col.*: *The Kinetics of Industrial Crystallization*. Elsevier, Amsterdam (1985).

NULL, H. R.: *Phase Equilibrium in Process Design*. Interscience, New York (1970).

OLIVER, E. D.: *Diffusional Separation Processes*. John Wiley, New York (1966).

PRATT, H.: *Countercurrent Separation Processes*. Elsevier, Amsterdam (1967).

RODRÍGUEZ, D. E.: *Ion Exchange*: *Science and Technology*. Martinus Nijhoff, Dordrecht (1986).

ROUSSEAU, R. W.: *Handbook of Separation Process Technology*. New York (1985).

RUTHVEN, D. M. y col.: *Pressure Swing Adsorption*. V.C.H., New York (1994).

SANDLER, S. I.: *Models for Thermonynamic and Phase Equilibria Calculations*. Marcel Dekker Inc., New York (1993).

SATTLER, K. y FEINDT, M. J.: *Thermal Separation Processes. Principles and Design*. V.C.H., Weinheim (1995).

SAWISTOWSKY, H. y SMITH, W.: *Mass Transfer Process Calculations*. Interscience, New York (1963). Traducción al español *Métodos de Cálculo en los Procesos de Transferencia de Materia*. Alhambra, Madrid (1967).

SCHWEITZER, P. A. (Ed.): *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, (2.ª Ed.). McGraw Hill, New York (1988).

SHERWOOD, T. K., PIGFORD, R. L. y WILKE, C. R.: *Mass Transfer*. McGraw Hill, New York (1975).

SMITH, B. D.: *Design of Equilibrium Stage Process*. McGraw Hill, New York (1963).

SPALDING, D. B.: *Convective Mass Transfer*. Arnold, London (1963).

TAYLOR, R. y KRISHNA, R.: *Multicomponent Mass Transfer*. Wiley, New York (1993).

TREYBAL, R. E.: *Mass Transfer Operations*, (3.ª Ed.). McGraw Hill, New York (1979). Traducción al español *Operaciones de Transferencia de Materia*. McGraw Hill, México (1980).

WANKAT, P. H.: *Equilibrium Staged Separations for Chemical Engineers*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1988).

WANKAT, P. C.: *Equilibrium Staged Separations. Separations in Chemical Engineering*. Elsevier, New York (1988).

WISNIAK, J. y TAMIR, A.: *Liquid-Liquid Equilibrium and Extraction*, (2 vol.). Elsevier, New York (1980-81).

Obras específicas

Destilación

BILLET, R.: *Distillation Engineering*. Chem. Pub. Co., New York (1980).

HALA, E. *y Col.*: *Vapor-Liquid Equilibrium*, (2.ª Ed.). Pergamon Press London (1967).

HASELDEN, G. C.: *Distillation and Absorption*, (2 vol.). Hemisphere, London (1988).

HENGSTEBECK, K. J.: *Distillation: Principles and Design Procedures*. Reinhold, New York (1961). Traducción al español *Destilación: Principios y Métodos de Diseño*. CECSA, México (1964).

HENLEY, E. J.: *A.I.Ch.E Series: Stagewise and Mass Tranfer Operations. Vol II. Multicomponent Distillation*. A.I.Ch.E., New York (1982).

HOFFMANN, E. J.: *Azeotropic and Extractive Distillation*. Interscience, New York (1977). Reimpresión ampliada de la edición de 1964.

HOLLAND, Ch. D.: *Fundamentals of Multicomponent Distillation*. McGraw Hill, New York (1981). Traducción al español *Fundamentos de Destilación de Mezclas Multicomponentes*. Limusa, México (1988).

HOLLAND, C. D.: *Multicomponent Distillation*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1963).

HOLLAND, C. D.: *Unsteady State Processes with Applications in Multicomponent Distillation*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1966).

KISTER, H. Z.: *Distillation Operation*. McGraw Hill, New York (1992).

KISTER, H. Z.: *Distillation Process Applications and Operations*. McGraw Hill, New York (1990).

LUYBEN, W. L. (Ed.): *Practical Distillation Control*. Van Nostrand Reinhold, New York (1992).

ROBINSON, C. S. y GUILLILAND, E. R.: *Elements of Fractional Distillation*, (4.ª Ed.). McGraw Hill, New York (1980).

ROSE, L. M.: *Distillation Design in Practice*. Elsevier, Amsterdam (1983).VAN WINKLE, M.: *Distillation*. McGraw Hill, New York (1968).

WEISSBERGER, A. y PERRY, E. (Eds.): «Distillation», (*Technique of Organic Chemistry*, vol. 4). Interscience, New York (1965).

Extracción

ALDERS, L.: *Liquid-Liquid Extraction.* Elsevier, Amsterdam (1955).

BLUMBERG, R.: *Liquid-Liquid Extraction.* Academic Press. San Diego, California (1988).

DYRSSEN, D. *y Col.* (Eds.): *Solvent Extraction Chemistry.* North Holland, Amsterdam (1967).

HANSON, D. N. (Ed.): *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction.* Pergamon Press, London (1971).

HARTLAND, S.: *Counter-current Extraction. An Introduction to the Design and operation of Counter-Current Extractors.* Pergamon Press, Oxford (1970).

LADDHA, G. S y DEGALEESAN, T. E.: *Transport Phenomena in Liquid Extraction.* Tata McGraw Hill, Delhi (1976).

LO, T. C., BAIRD, M. H. I. y HANSON, C. (Eds.): *Handbook of Solvent Extraction.* Wiley, New York (1983).

RYDBERG, J. MUSIKAS, C. y CHOPPIN, G. R.: *Principles and Practices of Solvent Extraction.* Marcel Dekker Inc., New York (1992).

SCHNEIDER, G. M, STAHL, E. y WILKE, C.: *Extraction with Supercritical Gases.* Verlag Chemie, Weinheim (1980).

THORNTON, J. D.: *Science & Practice of Liquid-Liquid Extraction.* Oxford University Press, Oxford (1992).

TREYBAL, R. E.: *Liquid-Liquid Extraction,* (2.ª Ed.). McGraw Hill, New York (1963). Traducción al español *Extracción en Fase Líquida,* UTEHA, México (1968).

WISNIAK, J. y TAMIR, A.: *Liquid-Liquid Equilibrium and Extraction,* (2 vol.). Elsevier, Nueva York (190-81).

Absorción

ASTARITA, G.: *Mass Transfer with Chemical Reaction.* Elsevier, Amsterdam (1967).

ASTARITA, G. y SAVAGE, D. W.: *Gas Treating with Chemical Solvents.* John Wiley, New York (1983).

DANCKWERTS, P. V.: *Gas-Liquid Reactions.* McGraw Hill, New York (1970).

HOBLER, T.: *Mass Transfer and Absorbers.* Pergamon Press, New York (1966).

LEVA, M.: *Tower Packing and packed Tower Design.* U.S. Stoneware, Akron, Ohio (1953).

McHUGH, M. y KRUKONIS, V.: *Supercritical Fluid Extraction.* Butterworths-Heinemann, Oxford (1994).

MORRIS, G. A. y JACKSON, J.: *Absorption Towers.* Butterworths, London (1953).

NORMAN, W. S.: *Absorption, Distillation and Cooling Towers.* Longmans, London (1961).

RAMN, V. M.: *Absorption of Gases.* IPST Ltd., Jerusalem (1968).

SHERWOOD, T. K. y PIGFORD, R. L.: *Absorption and Extraction,* (2.ª Ed.). McGraw Hill, New York (1952).

VALENTIN, F. H.: *Absorption in Gas-Liquid Dispersion*. Spon Ltd., London (1967).

ZARZYCKI, R. y CHACUK, A.: *Absorption: Fundamentals and Applications*. Pergamon Press, Oxford (1993).

Adsorción e intercambio iónico

AMPHELT, C. B.: *Inorganic ion Exchange*. Elsevier, Amsterdam (1964).

AUSIKIAITIS, J. P. y MYERS, A. L. (Eds.): *Adsorption and ion Exchange: Recent Developments*. AIChE, New York (1985).

DE BOER, J. H.: *The Dynamical Character of Adsorption*, (2.ª Ed.). Oxford University Press, Oxford (1968).

DORFNER, D.: *Ion Exchange. Properties and Applications*. Ann Arbor Sci. Pub., Michigan (1973).

FLETT, D. S. (Ed.): *Ion Exchange Membranes*. Ellis Horwood, Chichester (1983).

FLOOD, E. A.: *The Solid-Gas Interfase*, (2 vol.). Marcel Dekker, New York (1967).

GREGG, S. J. y KING, K. S.: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London (1967). (2.ª Ed.), Academic Press, London (1982).

GRIMSHAW, R. W. y HARLAND, C. E.: *Ion Exchange: Introduction to Theory and Practice*. The Chem. Society Monographs for Teachers, London (1975).

HAYWARD, D. C. y TRAYNELL, B. W.: *Chemisorption*, (2.ª Ed.). Butterworths, London (1964).

HELFFERICH, F. G.: *Ion Exchange*. McGraw Hill, New York (1962).

JARONIEC, M. y MADEY, R.: *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*. Elsevier, Amsterdam (1988).

KUNIN, R.: *Ion Exchange Resins*, (2.ª Ed.). R.E. Krieger, Malabar, Fl. (1990).

LEMLICH, R. (Ed.): *Adsorption Bubble Separation Techniques*. Academic Press, New York (1971).

LeVAN, M. D. (Ed.): *Adsorption and Ion Exchange: Fundamentals and Applications*. A.I.Ch.E., New York (1988).

LIBERTI, L. y MILLAR, J. R.: *Fundamentals and Applications of Ion Exchange*. Martinus Nijhoff, Boston (1983).

NACHOD, F. C. y SCHUBERT, J. (Eds.): *Ion Exchange Technology*. Academic Press, New York (1956).

NADEN, D. y STREAT, M. (Eds.): *Ion Exchange Technology*. E. Horwood, Chichester (1984).

OSCIK, J.: *Adsorption*. Ellis Horwood, New York (1982).

RIOCA, F. (Ed.): *Adsorption-desorption Phenomena*. Academic Pres, London (1972).

RODRIGUES, A. E.: *Ion Exchange: Science and Technology*. Martinus Nijhoff, Dordrecht (1986).

RODRIGUES, A. E. LeVAN, M. D. y TONDEUR, D. (Eds.): *Adsorption Science and Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1989).

ROSS, S. y OLIVIER, J. P.: *On Physical Adsorption*, (2.ª Ed.). Oxford University Press, London (1968).

RUSZINSKI, W. y EVERETT, D. H.: *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*. Academic Press, London (1992).

RUTHVEN, D. M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley, New York (1984).

SLATER, M. J.: *The Principles of Ion Exchange Technology*. Butterworths-Heinemann, London (1991).

SLEJKO, F. L. (Ed.): *Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application*. Marcel Dekker, New York (1985).

STREAT, M. (Ed.): *Ion Exchange for Industry*. Horwood, Chichester (1988).

STREAT, M. y MADEN, D. (Eds.): *Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy*. Soc. Chem. Ind, Wiley, Chichester (1987).

SUFFETT, J. M. y McGUIRE, M. J.: *Activated Carbon Adsorption*. Ann Arbor Sci. Pub., Michigan (1980).

TIEN, Ch.: *Adsorption Calculations and modelling*. Butterworths-Heinemann, Oxford (1995).

THOMAS, W. J. y CRITTENDEN, B.: *Adsorption Technology*. Butterworths-Heinemann, Oxford (1998).

TREMILLON, B.: *Las Separations par les Resines Exchangeuses d'Ions*. Gauthier-Villars, París (1965).

VAENZUELA, D. P. y MYERS, A. L.: *Adsorption Equilibrium Data Handbook*. Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey (1989).

YANG, R. T.: *Gas Separation by Adsorption Process*. Butterworths, Boston (1986).

YANG, R. T.: *Gas Separation by Adsorption Processes*. World Scientific, Singapore (1997).

YIZHAK, M. y HOWERY, D. G.: *Ion Exchange Equilibrium Constants*. Butterworths, London (1975).

YOUNG, D. M. y CROWELL, A. A.: *Physical Adsorption of Gases*. Butterworths, London (1962).

Interacción aire-agua, secado y cristalización

AMERIC. SOC. REFRIG. ENG.: *Air Conditioning Refrigerating Data Book*, (5.ª Ed.). Am. Soc. Ref. Eng., New York (1955).

ASHRAE: *Heating, Refrigerating, Ventilating and Air Conditioning*. ASHRAE, New York (1966).

BAMFORTH, A. W.: *Industrial Crystallization*. G. Godwin, London (1965).

CHEREMISINOFF, P. P.: *Cooling Towers*: *Selection, Design and Practice*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Harbor, MI (1981).

DASCALESCU, A.: *Le Sechage et des Applications Industrielles*. Dunod, Paris (1969).

DEJONG, E. J. y GROOTSCHOLTEN, I. A.: *Industrial Crystallization*. Reidel, Dordretch (1984).

DE JONG, E. J. y JANCING, S. J.: *Industrial Cristallization* 78. *Proceedings of Symposium on industrial Crystallization*, Varsovia (1978). North Holland Pub., Amsterdam (1979).

GARDNER, A. W.: *Industrial Drying*. G. Godwin, London (1971).

JACKSON, J.: *Cooling Towers*. Butterworths, London (1951).

JENNINGS, B. H.: *Aire Acondicionado y Refrigeración*. CECSA, México (1971).

JONES, A. G.: *Crystallization Process Systems*. Butterworths-Heinemann, London (2002).

KASHCHIEV, D.: *Nucleation*. Butterworths-Heinemann, London (2000).

KEEY, R. B.: *Drying, Principles and Practice*. Pergamon Press, New York (1972).

KEEY, R. B.: *Introduction to Industrial Drying Operations*. Pergamon press, New York (1976).

KNEULE, F.: *El Secado*. Urmo, Bilbao (1976).

LYKOV, A. V.: *Heat and Mass Transfer in Capillary Hornos Bodier*. Pergamon, Oxford (1966).

McKELVI, K. K. y BROOKS, M.: *The industrial Cooling Towers*. Elsevier, Amsterdam (1959).

MUJUNDAR, A. S.: *Advances in Drying*. Hemisphere Pub. Corp., Washington (1980-87).

MUJUNDAR, A. S.: *Drying of Solids*. International Science Publisher (1992).

MUJUNDAR, A. S. (Ed.): *Handbook of Industrial Drying*. Marcel Dekker, New York (1987).

MULLING, J. W.: *Crystallization in the Process Industries*, (3.ª Ed.). Butterworths-Heinemann, Oxford (1997).

MULLIN, J. W.: *Crystallization*. Butterworths-Heinemann, London (2001).

MULLIN, J. W.: *Industrial Crystallization*. Plenum Press, Oxford (1977).

MYERSON, A. S.: *Handbook of industrial Crystallization*. Butterworths-Heinemann, London (2001).

NELLORD, J. D.: *Fundamentals of Freeze Drying*. Academic Press, London (1978).

NONHEBEL, G. y MOSS, A. A.: *Drying of Solids in Chemical Industry*. Butterworths, London (1970). Traducción al español *El Secado de Sólidos en la Industria Química*. Reverté, Barcelona (1979).

NYULT, J.: *Industrial Crystallization from Solutions*. Butterworths, London (1971).

NYULT, J. W.: *Design of Crystallizers*. CRC Press, Boca Ratón, Fl. (1992).

NYULT, J. W.: *Industrial Crystallization*: *The Stage of the Art*, (2.ª Ed.). Verlag. Chemie, Weinheim (1982).

NYULT, J. W., SOHNEL, D. NATUCHOVA, M. y BROUL, M.: *The Kinetics of Industrial Crystallization*. Elsevier, Amsterdam (1985).

O'HARA, M. y REID, C.: *Modeling Crystal Growth Rates from Solutions*. Prentice Hall, New Jersey (1973).

REY, L.: *Lyophilisation: Reserches et Applications Nouvellen*. Hermann, Paris (1966).

SOHNEL, D. y GARSIDE, J.: *Precipitation. Basic Principles and Industrial Applications*. Butterworths-Heinemann, Oxford (1992).

STOECKER, W. F.: *Principles for Air Conditioning Practice*. Industrial Press, New York (1968). Traducción al español *Refrigeración y Acondicionamiento de Aire*. Del Castillo, Madrid (1972).

TILLER, W. A.: *The Science of Crystallization: Macroscopic Phenomena and Defect Generation*. Cambridge Univ. Press, Cambridge (1991).

VANACECK, W., HARKVART, y DRBOHLAV, R.: *Fluidized Bed Drying*. Leonard Hill, London (1966).

VAN HOOK, K.: *Crystallization*. Remhold, London (1961).

ZIEF, M. y WILCOX, W.: *Fractional Solidification*, (2 vol.). Marcel Dekker, New York (1967).

Evaporación

A.I.CH.E.: *Testing Procedure for Evaporators*. A.I.CH.E., New York (1961).

BISHOP, J. *y Col.*: *Evaporators: Use in Re-refining*. Hidrocarbon Processing, Gulf Publishing, Houston, Texas, July (1979).

BUTTERWORTH, D. y HEWITT, G. F.: *Two Phase Flow and Heat Transfer*. Oxford University Press, Oxford (1977).

COLLIER, J. C.: *Convective Boiling and Condensation*, (2.ª Ed.). McGraw Hill, New York (1981).

DEV, L. *y Col.*: *Steam Stripping of Craftmill Condensates*. Chem. Eng. Prog., Enero (1978).

ELINISENFELD, A.: «Industrial Evaporators. Principles of Operation and Control», *I.S.A. Monograph Series* 9. Research Triangle Park, N.C. (1985).

HOLLAND, Ch. D.: *Fundamentals and Modelling of Separation Processes. Absorption, Distillation, Evaporation and Extraction*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliff, New Jersey (1975). Traducción al español *Fundamentos y Modelos de Procesos de Separación. Absorción, Destilación, Evaporación y Extracción*. Dossat S.A., Madrid (1981).

HANNA, E. y GRIGULL, U.: *Heat Transfer in Boiling*. Academic Press, New York (1977).

KAKAC, S.: *Boilers, Evaporators and Condensers*. John Wiley and Sons, New York (1991).

MILTON, P. E.: «Handbook of Evaporation Technology». *Noyes Publications*, New Jersey (1986).

PARKER, N. H.: *How to Specify Evaporators*. Chem. Eng. July, 22, págs. 135-140 (1963).

RADOVIC, L. R. *y Col.*: *«Computer Design and an Analysis of Operation of a Multiple-Effect Evaporator System in the Sugar Industry». Journal of Industrial Engineering and Chemistry, Process Design Development*, vol. 18 (1979).

ROSENBLAND, A. E.: *Evaporator Systems for Black Liquor Concentration.* Chemical Engineering Progress, Abril (1976).

WEIMER, L. D. *y Col.*: «A Systems Engineering Approach toVapor Recompression Evaporators». *Chemical Engineering Progress*, noviembre (1980).

ZIMMER, A.: «Developments in Energy Efficient Evaporations». *Chemical Engineering Progress*, agosto (1980).

Índice de materias

A

Ablandamiento de aguas, 876
Absorción, 13, 177, 991
  no isoterma, 726
Absorción-desabsorción, 715
Accesorios, 377
Adsorbato, 318, 319, 730
Adsorbente, 318, 730
  H, h frente a y', x', 737
Adsorción, 319, 321
  con enriquecimiento en contracorriente, 738
  con reflujo, 738
  e intercambio iónico, 992
  en una cascada de etapas de equilibrio con flujo de fases en contracorriente, 734
  en una etapa de equilibrio, 738
  en varias etapas con porciones distintas del mismo adsorbente, 732
  en varias etapas de equilibrio en serie con porciones distintas del mismo adsorbente, 738
  sólido-gas, 14
  sólido-líquido, 14
  y desadsorción, 317, 729
    de mezclas binarias, 737
    en una sola etapa de contacto, 730
Agitación
  intensa. Mezcla perfecta, 112
  moderada, 113
Agotamiento, 238
Agudeza de una separación, 375
Alimentación, 423, 425
  (H_A, z_A), 428
  ($\mathcal{H}_A$, z_A), 261
  independiente, 137
Alimento, 422, 426
Altura
  de la columna, 186, 209, 277, 279, 322, 433, 802
    de relleno, 248
  de la unidad de transferencia, 186, 194, 195, 248, 292, 322, 326, 432, 783, 785
  del sector, 433
    de enriquecimiento, 433
    intermedio, 436
  equivalente a una etapa teórica, 209
  piso real, 433
  total, 434
    de la columna, 436

Ambas resistencias son significativas, 184, 189
Análisis
matemático, 806
real del sistema de múltiple efecto, 141
simplificado del sistema de múltiple efecto, 136
Apéndice, 945
Apertura media, *MA* o d_{50}, 856
Aplicación
del método de convergencia θ al de cálculo de Lewis-Matheson, 507
del método θ de convergencia al de cálculo de Thiele-Geddes, 501
Aplicaciones específicas, 875
Aproximación fraccional al equilibrio, 925
Área de cada efecto, 139
Atrición, 933

B

Balance
de materia, 290, 396, 397
del componente *C*, 289
entálpico, 380, 383, 387, 397, 400
Balances
de materia, 121, 380, 381, 385, 389, 390, 391, 809, 848
entálpicos, 121, 389, 390, 392, 809
Bibliografía, 981

C

Cálculo
del número de unidades de transporte, 785
del tiempo de secado en condiciones de secado
constante, 814
variables, 815
Caldera, 239, 330, 372, 378, 425, 444
Calor
húmedo, 746, 756, 759, 824
latente de vaporización, 756
Capacidad de la resina, 880
Capacidades caloríficas de gases y conductividades térmicas de gases y líquidos, 968
Carberry, 898
Carbones tratados con ácido sulfúrico fumante, 878
Cascada
de etapas, 916
de equilibrio complejas, 350
de equilibrio donde llevar a cabo las operaciones de extracción sin reflujo, lixiviación, absorción y adsorción, 342
de equilibrio para la operación de rectificación con caldera y condensador parciales, 343
de equilibrio para la operación de rectificación con caldera parcial y condensador total, 345
de equilibrio. Variables de diseño, 329
integradas por *U* elementos, 342
para la operación de extracción con reflujo, 349
de extracción con reflujo, 604
de extracción sin reflujo, 604
global, 607
Caso
de no isotermicidad, 721
de solubilidad limitada del soluto, 677
particular, 674, 676, 718, 736
Caudales
de anegamiento, 969
de carga o arrastre, 970
Centros activos
de ácido débil, 882
de ácido fuerte, 882
de base débil, 882
de base fuerte, 882
de intercambio, 882
Cilindros huecos de gran longitud, 82
Cinética, 853
de intercambio iónico, 892
Circulación
en contracorriente, 137
en paralelo, 137
Clasificación de las operaciones de separación, 8
Clave
ligero, 373
pesado, 373
Coeficiente
de actividad, 894
de dispersión axial, 913
de distribución, 887
de retromezcla, 914
de selectividad o de equilibrio, 885
de transferencia de materia, 919
global y local referido a la fase gaseosa como un todo, 243
global y local referido a la fase líquida como un todo, 243
individual, 917
individual y local referido a la fase gaseosa, 243
individual y local referido a la fase líquida, 243

volumétrico, global y local referido a la fase gaseosa como un todo, 243
volumétrico, global y local referido a la fase líquida como un todo, 243
volumétrico, individual y local referido a la fase gaseosa, 243
volumétrico, individual y local referido a la fase líquida, 243
de variación *CV*, 856
global de transporte, 914
global y local, 181
referido a la fase I, 163
referido a la fase II, 163
individual de transporte, 914
individual y local, 181
de transferencia del componente *i* en la fase I, 162
del componente *i*, en la fase II, 163
volumétrico de transferencia de materia, 176
Coeficientes
de actividad, 962, 963
en fase líquida, 961
de difusión, 964, 965, 966
de transferencia de materia, 242
modificados, 292
de transporte, 290, 319, 789
globales y locales de transferencia, 321
individuales y globales, 161
individuales y locales, 242
modificados, 194
Colburn, 192, 194, 294, 568, 594, 598
Columna, 377
compleja con sectores constituidos por tramos con relleno y tramos de pisos indistintamente, 434
constituida por una cascada de etapas de equilibrio, 717
convencional, 372, 428
con sectores constituidos por tramos con relleno y tramos de pisos indistintamente, 431
de destilación con dos alimentos, 255, 416
de rectificación de pisos, 372
de relleno, 160
global con caldera y condensador incluidos, 380
Columnas
complejas, 263, 416, 427, 431, 542
de pisos, 372
de relleno, 372
Comparación de tiempos medios, 928
Componente
B y disolvente *S*, totalmente inmiscibles, 627, 643
clave ligero, 586
clave pesado, 586
Componentes
claves, 373, 480, 488
separables, 539
unifásicos, 536
ligeros, 359
pesados, 360
Composición
aproximada de las corrientes *D* y *R*, 480
del destilado constante, razón de reflujo L_D/D, variable, 454
Compresión
del vapor, 154
mecánica del vapor, 155
térmica del vapor, 156
Concentrador, 341
Concentradores, 330
Condensador, 373, 378
parcial, 239, 404, 432, 444
total, 404, 431, 434, 444
y caldera parciales, 339
y caldera totales, 340
Condensadores, 330
Condición entálpica de la corriente alimento, 479
Condiciones
de secado constante, 807
de secado variables, 807
límites de operación, 195, 266, 436, 550, 720
termodinámicas para el equilibrio entre fases, 18
Conductividad iónica equivalente, 897
Conexión
entre los sectores de enriquecimiento y agotamiento mediante el sector de entrada de la corriente alimento, 390
entre los sectores de enriquecimiento, intermedio y agotamiento, 401
Configuraciones de proceso, 908
Constante de equilibrio, 353, 443, 884, 972
Construcción gráfica, 411
Contacto
directo de dos fases inmiscibles, 9
discontinuo, 923
entre fases no miscibles, 5
Contradifusión
equimolar, 86
no equimolar, 93, 108
Control
difusión en la partícula de resina, 928

difusión en la película, 928
Controla
la fase gaseosa, 277
la fase líquida, 279
la velocidad de difusión en la película líquida. No hay mezcla axial, 917
la velocidad de difusión en la resina. No hay mezcla axial, 919
tanto la fase gaseosa como la fase líquida, 280
Copeland y *Col.*, 895
Corriente
alimento, 377
C de vapor directo, 253, 415
extracto, 288
refinado, 288
Corrientes netas de materia total, 302
Costes
fijos y de operación, 442
totales, 442
Crank, 927
Craqueo, 933
Crecimiento de cristales, 854
Cristales
covalentes, 844
iónicos, 844
metálicos, 844
moleculares, 844
semiconductores, 844
Cristalización, 14, 843
Cristalizador, 848
tipo tanque agitado ideal, 858
Cúbico, 844
Cuerpo húmedo y cuerpo higroscópico, 808
Curva
binodal, 661
de equilibrio, 289, 305, 432, 434, 661
de extracto, 704
de operación, 661
de agotamiento, 305
de enriquecimiento, 305
de pseudoequilibrio, 728
de residuo, 703, 711
Chilton, 194

D

Dalton, 570
Datos
de equilibrio, 844, 971
para sistemas sólido-fluido, 807
sólido-fluido, 977
y termodinámicos para la mezcla vapor-gas, 807
entálpicos, 35, 122, 448, 514, 521, 846
sobre velocidad de secado, 811
Dedrick y Beckman, 927
Definiciones según la teoría cinética de gases, 61
Del Re y *Col.*, 896
Densidades de flujo, 61
Derivada sustantiva, 65
Desabsorción o agotamiento, 13
Desadsorción, 319, 321, 323
en una cascada de etapas de equilibrio con flujo de fases en contracorriente, 735
sólido-gas, 15
sólido-líquido, 14
Desecación o secado, 15
Deshumidificación del aire, 13, 773
Desmineralización, 876
Destilación, 237, 990
multicomponente, 477
súbita, 363
Destilado, 374
Determinación
del número de etapas o pisos teóricos, 423
del número de etapas teóricas, 409
del número de unidades de transferencia, 261
Diagrama
de disolvente, 618, 624
de distribución, 306, 618, 623, 629, 632, 661, 673, 677
sobre base libre de disolvente, 620, 626
sobre base libre de sólido y'' - x'', 683
y - x, 674, 681, 690
y'' - x'', 676, 677, 692
de Mollier, 746, 760, 978
de sólido, 691, 706
H_B - y'', h_B - x'', 675, 676, 677, 682
psicrométrico, 979
o carta de humedades de Grosvenor, 755
triangular rectangular, 301, 616, 621, 629, 632, 659, 672, 674, 677, 680, 689, 696, 704, 711
Diagramas
de adsorción, 28
de disolvente: H frente a y', h frente a x', 616
de distribución (sobre base libre de disolvente): y' frente a x', 616
de distribución: y frente a x, 616
de equilibrio, 18
de solubilidad, 27
entálpicos de mezclas binarias, 40

triangulares equiláteros, 615
triangulares rectangulares: y, x frente a y_S, x_S, 615
Diámetro de la columna, 216
Diferencial, 916
Difusión
de un solo componente en el seno de otro estacionario, 90, 106
en el poro, 904
en la película líquida con intercambio binario de iones de igual carga, 924
en la película líquida para intercambio binario de iones de distinta carga, 925
unidimensional con velocidad másica despreciable, temperatura y propiedades físicas constantes, 96
unidimensional de un gas puro, 80
unidimensional de un solo componente con velocidad másica despreciable, presión, temperatura y propiedades físicas constantes, 99, 110
unidimensional en mezclas binarias gaseosas, 83
presión, temperatura y propiedades físicas constantes, 106
Difusividad, 893
Diseño de aparatos con flujo continuo en contracorriente, 916
Disoluciones de un solo componente, 42
Dispersión axial, 912
Distribución
de tamaños de cristales, 856
de temperaturas, 727
normal y frente a x, 737
sobre base libre de adsorbente y' frente a x', 737
Donnan, 900, 906
Dos pares de componentes son parcialmente miscibles, 31

E

Economía, 933
Ecuación
de Arrhenius, 900
de conservación de cantidad de movimiento, 56, 80
ecuaciones derivadas, 69
de conservación de la energía, 58, 80
cinética por unidad de volumen, 69
de conservación de materia, 48
de conservación del componente A, 77
de conservación del componente i, 67, 68
de conservación del momento de la cantidad de movimiento, 70
de conservación total, 68
de continuidad para el componente A, 80
de continuidad total, 80
del fluido, 67
de Langmuir modificada, 891
de Nernst-Einstein, 897
de Regnault, 131, 135
de relación entre coeficientes individuales y globales de transferencia de materia, 246
general de conservación de cualquier propiedad extensiva, 46
general de conservación de materia. Ecuaciones derivadas, 67
general de conservación, cambio o continuidad de cualquier propiedad extensiva desde un punto de vista microscópico, 66
Nernst-Planck, 894
Ecuaciones
básicas, 377, 605
de balance de materia, 320
de conservación, cambio o continuidad de las propiedades extensivas, 45
de continuidad, 912
de diseño, 175, 246, 290, 322, 912
de la columna de absorción, 181
para columnas de relleno, 179
de estado, 959
de transferencia, 310, 321, 914
derivadas, 64, 379
empíricas para los coeficientes de transporte individuales, 793
fundamentales, 776
independientes, 330
integrales, 780
representativas de los flujos de materia. Ecuaciones derivadas, 63
Efecto del cambio de la razón de caudales de flujo, m, en secaderos en contracorriente, 818
Efectos caloríficos, 199
Eficacia, 425, 472
de la etapa, 6
de Murphree, 922
El diagrama psicrométrico o carta de humedades de Grosvenor, 746
Electroneutralidad local, 894
Elementos
de relleno, 160
individuales, 332
Enciclopedias, 982
Enfriamiento
del agua con la temperatura de saturación T^{sat} en la interfase mayor que la temperatura T del aire, 774

del agua con la temperatura de saturación T^{sat}, menor que la temperatura del aire T, y de la correspondiente del agua T^{L}, 775
Enriquecimiento, 238
Entalpía
húmeda, 746
molar de una mezcla, 37
adsorbida, 39
gaseosa, 38
líquida, 38
parcial, 37
Entalpías molares de los compuestos puros, 36
Equilibrio, 851
entre fases, 17
para sistemas multicomponentes, 892
sistemas binarios, 884
Equipamiento, 932
Equipo
de cascada de etapas, 921
diferencial, 917
Erdmann, 570
Errores de redondeo, 536
Esfera hueca, 82
Estructura de la resina catiónica, 879
Etapa
de equilibrio, 332
de alimentación, 336
de extracción de producto, 337
genérica, *n*, 605
teórica, 432
Etapas de contacto
de alimentación, 330
de extracción de producto, 330
ordinarias, 330
Evaporación, 13, 119, 995
Evaporador, 120
con circulación forzada y superficie de calentamiento horizontal, 125
con sección de precalentamiento y película ascendente-descendente, 129
con circulación forzada, 130
de circulación forzada y película ascendente descendente, 127
de circulación forzada y tubo inclinado, 127
de circulación forzada y tubo vertical con entrada sumergida, 126
de película ascendente con un condensador de superficie de tubo vertical, 130
de película ascendente y tubo vertical largo, 129
de película descendente con cambiador de calor montado formando un todo, 128
de película descendente con cambiador de calor montado externamente, 128
de tubo horizontal y circulación forzada con entrada sumergida, 126
de tubo vertical corto, 124
de tuvo vertical con cambiador de calor, 125
Evaporadores
con fluido de calefacción secundario, 157
de tubos horizontales, 124
Existencia de una segunda corriente lateral de alimentación o extracción de producto, 396
Extracción, 991
con enriquecimiento en contracorriente, 637
con reflujo, 298, 646
de mezclas binarias, 615
en una sola etapa de equilibrio, 616
en varias etapas de equilibrio en serie con porciones distintas del mismo disolvente, 620
lateral, 428, 473
líquido-líquido, 14, 287, 603
simple, 288

F

Factor
de absorción, 606
efectivo, 723
modificado, 645
de desabsorción, 606
efectivo, 723
modificado, 645
de separación, 5, 887
inherente, 5
de transferencia de materia *j*, 898
Factores de compresibilidad, 960
Faraday, 894, 897
Fase
líquida, 409
vapor, 409
Fases separadas por una membrana, 10
Fenómenos de transporte, 987
Fenske, 566, 571, 576, 594, 598
Fick, 925
Flujo, 893
del componente *B* sea nulo, 107
dividido, 807
en contracorriente, 807
en paralelo, 807

Formas de las resinas, 880
Frish y Kunin, 899
Fuerza impulsora, 163, 166
  global, 163
  media aritmética, 789
  media logarítmica, 208, 311, 787
Fundamentos de las operaciones, 7

G

Gas
  gas, 10
  líquido, 10
Geddes, 481, 514, 571
Gilliland, 566, 571, 576
Gopala y *Col.*, 902
Grado
  de ionización, 883
  de sobresaturación, 849
Gráfica
  de anegamiento, 229
  de Gilliland, 975
  de Morris y Jackson, 219, 221
  de Scheibel y Jenny, 361
  de Sherwood, 216, 222
  de Sherwood, Shipley y Holloway, 215
Grandes adsorbedores (*hypersorbers*), 323

H

Hackie y Meares, 905
Helfferich, 902, 905, 906, 926, 932
Hexagonal, 844
Hiester y *Col.*, 920
Humedad, 744, 757, 823
  absoluta, 744, 760, 761, 767
  crítica, 812
  de equilibrio, 807
  de saturación, 745
    adiabática $\mathcal{H}^S$, 758
  de un material sólido, 807
  libre, 808
  ligada, 808
  porcentual, 745, 758, 823
  relativa, 745, 761, 762, 823
    porcentual, 746
Humidificación
  adiabática, 749, 781
    del aire, 772
    del aire, 777
  no adiabática, 748
    del aire, 773

I

Ídem
  de película ascendente o descendente, 124
  de tubos largos verticales, 124
  de tubos verticales cortos, 124
  de tubos verticales, horizontales o inclinados, 124
Importancia, 9
Ingeniería Química, 2
Ingeniero Químico, 2
Insolubilidad total del componente *B*, inerte y el componente *S*, disolvente, 288
Integración
  analítica, 789
  gráfica, 189, 786
  numérica, 190, 787
Interacción aire-agua, secado y cristalización, 993
Intercambio
  binario de iones de diferente carga controlado por la difusión en la resina, 929
  binario de iones de igual carga controlado por la difusión en la resina, 926
  binario sin control por parte de la película líquida o de la partícula de resina, 929
  de iones de igual valencia, 888
  de iones monovalentes y divalentes, 889
  iónico, 14, 873
    con reacción química en la resina, 905
Interclaves, 374, 480
Intermedio, 238
Inyección directa de vapor, 263, 425, 431
Isoentálpicas, 747
Isotermas, 747

J

Jantzen, 570
Jonauer y *Col.*, 906

K

Kataoka y *Col.*, 898, 929
Kressman, 887

L

Lewis, 784, 802
Lewis-Matheson, 500, 508, 510, 551
Ley
  de fases, 331
  de Fick, 893, 901
  de Raoult, 357
  del D*l* para el crecimiento de los cristales, 855
  D*l* de crecimiento de los cristales, 856
Leyes
  de conservación, 330
  de equilibrio, 330
Liapis y Rippin, 904
Liberty y *Col.*, 906
Límites de funcionamiento, 375
Línea
  binodal, 616, 618
  de balance de materia, 819
  de equilibrio, 204, 207, 261, 275, 289, 296, 306, 428, 458, 466, 785
    recta: $Y = k'X$, 644
  de extracto, 298, 696, 699
  de líquido saturado, 352
  de operación, 180, 203, 207, 224, 225, 296, 325, 328, 740, 785, 798, 818, 831
    de agotamiento, 262, 306, 578
    de enriquecimiento, 262, 306
    en el sector de agotamiento, 433
    en el sector de enriquecimiento, 433
    real, 208
  de refinado, 298
  de residuo, 696, 699
  de saturación adiabática, 767
  de unión, 164, 182, 183, 184, 189, 244, 280, 296, 306, 785
  de vapor saturado, 352
  del líquido, 423
    h frente a *x*, 261, 274
  del vapor, 423
    H frente a *y*, 261, 274
  diagonal, 275
  operativa de agotamiento, 430, 431, 434
  operativa de enriquecimiento, 252, 430, 431, 432, 434
  polar, 306, 427
  q, 414, 428
  q_H, 241, 242
  recta operativa de agotamiento, 410
  recta operativa de enriquecimiento, 410
  representativa de la corriente residual sólido-líquido *GI*, 672
  representativa del extracto *JK*, 672
Líneas
  de extracto, 301
  de humedad relativa constantes, 748
  de humedades relativas o porcentuales, 755
  de operación, 276
    de agotamiento, 588
    de enriquecimiento, 579, 588
  de unión, 204, 252, 262, 276, 305, 432, 434, 435
  de vapor (*H-y*) y de líquido (*h-x*), 428
  operativas de enriquecimiento y de agotamiento, 428
Líquido-líquido, 10
Lixiviación
  con enriquecimiento en contracorriente, 688
  en varias etapas de equilibrio en serie con porciones distintas del mismo disolvente, 678
  o extracción sólido-líquido, 14, 671
Los tres pares de componentes son parcialmente miscibles, 32
Lugar
  geométrico de los puntos de condiciones de humedad crítica, 819
  geométrico de los puntos de intersección de las rectas operativas, 413

M

Manuales, 982
Materiales de intercambio iónico, 878
McCabe-Thiele, 460, 922
Mecanismo, 808
Media aritmética, 803
Merkel, 784
Método
  analítico, 267, 270
    de Fenske, 440
    de Lewis, 418
    de Underwood, 437
  de Amundson y Pontinen, 495
    combinado con los balances de entalpía, 532
  de Bonner de concordancia en el centro, 508
  de Brown-Martin, 552, 561
  de cálculo gráfico, 300
  de Colburn, 191, 294, 556
  de convergencia ϕ, 542
  de Erbor y Maddox, 563

de Fenske, 561
de Gilliland, 562
de Hunter y Nash, 638, 646
de interpolación, 358, 359
de las volatilidades relativas, 358, 360
de Lewis, 448
de Lewis-Matheson, 345, 485
combinado con los balances de entalpía, 514
de los factores de absorción y desabsorción efectivos, 564
de Maloney-Schubert, 641, 652
de Mickley, 790
de Newton, 358, 360
de Newton-Raphson, 512
combinado con los balances de entalpía, 535
de Ponchon y Savarit, 438, 441
de relajación, 510
combinado con los balances de entalpía, 534
de Thiele-Geddes, 345, 489, 546
combinado con los balances de entalpía, 521, 550
de Underwood, 555, 561
de Varteressian-Fenske, 639, 643, 651
de volatilidades relativas, 359
de Wiegand, 293
del potencial entálpico, 784
estimativo de Geddes, 485
gráfico de McCabe-Thiele, 404, 436, 439
gráfico de Ponchon y Savarit, 419
gráfico riguroso, 257, 268, 271, 419, 436
en diagrama de distribución *y-x*, 433
gráfico simplificado, 239, 266, 269, 432, 434
gráfico-analítico, 684, 692
numérico de Lewis, 443
numérico de Sorel, 447
Q de cálculo, 529
riguroso gráfico de diseño en diagrama de distribución *y-x*, 428
θ, 500, 537
Métodos
aproximados, 552, 560
de cálculo, 561
de atenuación, 529
de cálculo rigurosos, 514
de cálculo simplificados, 484
de convergencia, 500
de resolución, 189
rigurosos, 551, 560
Mezcla
adsorbida procedente de una fase gaseosa, 39
adsorbida procedente de una mezcla líquida, 40
Mezclas
con compuesto binario, eutécticos y fases sólidas parcialmente miscibles, 26
con eutéctico y fase sólida parcialmente miscible, 25
con eutéctico y fases sólidas insolubles, 26
concentradas, 193
diluidas, 185
método analítico, 723
ideales, 19, 23
parcialmente miscibles con azeótropo, 21
parcialmente miscibles sin azeótropo, 21
reales con azeótropo de máximo punto de ebullición, 20
reales con azeótropo de mínimo punto de ebullición, 20
reales con compuesto binario, 25
reales con eutéctico, 24
reales sin azeótropo, 19
reales sin eutéctico, 24
ternarias, 30
Mickley, 790, 801
Minerales porosos naturales o sintéticos conteniendo sílice, 878
Mismatch, 508
Modelo de núcleo decreciente, 907, 930
Modulado de proceso, 877
Monoclínico, 844
Movilidad iónica, 897
Murphree, 922

N

Nernst-Einstein, 897
Nernst-Planck, 907, 925
Neutralidad eléctrica, 883
Nombres y símbolos
de las magnitudes de uso más general en termodinámica química, 951
de las unidades básicas SI, 948
Nucleación, 850
heterogénea, 853
secundaria, 854
Nuevo significado de *q*, 413
Número
de Avogadro, 61
de etapas teóricas, 209
de Froude, 172
de Grashof, 172
de pisos, 419
con inyección de vapor directo, 462
mínimo, 441

reales, 433
teóricos, 431, 433, 459
de Reynolds, 172
de Schmidt, 172
de Sherwood, 172
de transporte, 897
de unidades de transferencia, 186, 192, 193, 194, 195, 196, 209, 248, 252, 275, 280, 292, 293, 322, 432, 433, 783, 785, 798
mínimo, 271
de variables de diseño, 332, 334, 404
mínimo de etapas teóricas, 666
óptimo de efectos, 140
total de pisos, 425
total de variables independientes del elemento, 331
Números adimensionales, 954
Nyvlt, 861, 862

O

O. Levenspiel, 907
Obras
especiales, 986
específicas, 990
generales, 984, 988
Operación
básica, 2
de desabsorción, 198
semicontinua, 3
Operaciones
básicas, 984
continuas, 3
de interacción aire-agua. Diseño de aparatos, 771
discontinuas, 3
Otros
métodos de cálculo gráfico, 295
símbolos y convenciones en termodinámica química, 953

P

Parámetro q_H, 413, 414
Peel y *Col.*, 904
Pendiente de la recta q, 457
Período
de velocidad constante, 827, 839
de velocidad de secado constante, 812, 816
de velocidad de secado decreciente, 812, 816
de velocidad decreciente, 827, 839
Piso
de agotamiento, 513
de alimentación, 413
óptimo, 393
de enriquecimiento, 512
Pisos, 373, 376
reales, 425
Planteamiento del problema, 79
Poder separador, 481
Polo, 261
de agotamiento, 305, 422, 423, 425, 426, 430, 653
M_C, 275
(M_R, x_R), 261
de enriquecimiento, 305, 421, 422, 423, 425, 426, 427
M_D, 274
M_E, 653
(M_D, z_D), 261
Polos de enriquecimiento (M_D, z_D) y agotamiento (M_R, x_R), 428
Posición en línea o corriente, 909
Potencial eléctrico, 894
Prefijos SI, 949
Presión
de funcionamiento, 479
de saturación y volumen específico de vapor saturado: p_s y v_s, 976
Presiones, 374
Principios, 7
Problemas y averías comunes, 932
Procedimiento analítico, 656
Procesos de neutralización, 932
Propiedades de transporte, 954
Psicrometría, 743, 744
Punto
de anegamiento, 221
de rocío, 746, 767
singular, 426
Puntos singulares, 428
Purificación, 877

R

Rahman y Streat, 899
Raoult, 570
Razón
de caudales de fases, 196
de caudales molares individuales r_i/d_i, 394
de equilibrio, 448
de reflujo, 375

de extracto mínima, 666
externa, 260, 268, 375, 411, 422, 423, 438, 461
infinita, 269, 375, 436, 439, 442
interna, 260, 268, 375, 423, 438, 462
L'_E/V'_{M+N}, 656
L_D/D, 480
L_D/D infinita. Número de pisos mínimo, 560
L_D/D mínima. Número de pisos infinito, 550
L_D/D, constante, composición del destilado variable, 456
mínima, 266, 436, 437, 442, 597, 657
$S_0/A|_{min}$, 639
óptima, 272, 442, 658
total, 658
Razones
de equilibrio, 485, 489, 495, 512, 514, 521, 546
de reflujo mínima, total y óptima, 657
Reacción
instantánea sobre la superficie del catalizador, 109
química, 933
heterogénea, 97, 112
homogénea, 96, 110
Recompresión del vapor, 122
Recta
de operación, 198, 212, 289, 312, 313, 320
de agotamiento, 432
de enriquecimiento, 432, 458
operativa, 257, 418
de agotamiento, 240, 253, 255, 259, 269, 414, 415, 422, 435, 439, 459, 466, 585
de enriquecimiento, 240, 258, 269, 413, 421, 435, 439, 459, 465, 585
del sector intermedio, 465, 466
intermedia, 435
polar, 423
que pasa por: (M_D, z_D), $(\mathcal{H}_A, z_A)$ y (M_R, x_R), 261
q, 430, 431, 432, 434
q_A, 435
q_B, 435
q_H, 276
Rectas
de humidificación adiabática, 755
de operación, 196, 296
de reparto, 672
de temperatura húmeda, 756
operativas de enriquecimiento, 302
q, 466
Rectificación, 13, 371, 403
intermitente o por cargas, 454
Recuperación
de energía de los vapores, 121
de metales, 876
del componente transferible, 195
Reflujo
externa, 412
total, 269, 271, 375, 440
Regeneración
de la resina aniónica, 909
de la resina catiónica, 909
Régimen
estacionario
difusión con generación, 96
difusión simple, 80
no estacionario
difusión con generación, 110
difusión simple, 99
Regnault, 123
Relación
de Lewis o razón psicrométrica, 754
de reflujo externa L'_E/E', 656
de reflujo mínima, 297
entre alturas de la unidad de transferencia, 250
entre coeficientes de transferencia de materia, 243
entre coeficientes individuales y global de transferencia, 320
entre coeficientes individuales y globales, 164, 168
general de equilibrio, 378
Relaciones
de equilibrio, 915
empíricas, 891
entre las alturas de las unidades de transferencia, 187
Remezclado del lecho, 909
Representación
de los estados de agregación de la materia, 947
simbólica de una resina catiónica, 879
Requisitos para la transferencia de materia entre fases, 5
Residuo, 374, 426
Resina
de intercambio aniónico, 911
de intercambio catiónico, 911
Resinas
de intercambio aniónico, 890
sintéticas con grupos amínicos, 878
sintéticas con grupos sulfónicos, carboxílicos o fenólicos, 878
Resistencia
a la transferencia de materia del componente *i* ofrecida por la fase I, 165
en la fase gaseosa controlante, 182, 188
en la fase líquida controlante, 183, 188

global a la transferencia de materia del componente *i*, 165
Retrolavado, 909
Richardson y Zaki, 900
Rómbico, 844
Romboédrico, 844
Ruptura, 908

S

Saturación y sobresaturación, 849
Secaderos
adiabáticos, 807
de flujo dividido, 819
en los que el calor se transmite directamente al material, 807
en paralelo, 818
no adiabáticos, 807
Secado, 805
Secadores
adiabáticos para sistemas aire-agua, 816
adiabáticos para sistemas distintos del aire-agua, 820
con calentamiento del gas, 820
en que el calor se transmite directamente al material, 821
no adiabáticos para sistemas aire-agua, 820
Sector
agotamiento, 238
de adsorción, 323
de agotamiento, 264, 278, 280, 301, 419, 421, 427, 433, 434, 440, 657
⑤, 613
con caldera incluida, 385
de pisos, 431, 434
y caldera, 407
de alimentación, 408
de enriquecimiento, 264, 278, 279, 300, 301, 302, 418, 420, 427, 432, 434, 440, 657
④, 611
con condensador incluido, 381
de pisos, 434
de relleno, 431
y condensador, 404
y sector de agotamiento, 435
de entrada de la corriente alimento, 389
de *N* etapas de equilibrio en serie, 333
enriquecimiento, 238
intermedio, 265, 397, 418, 428, 435, 473
de relleno, 434
Sectores
de agotamiento y de entrada de alimento, 391
de enriquecimiento y de agotamiento, 615
de enriquecimiento, de entrada de alimento y de agotamiento, 393
Segundo alimento, 428
Selectividad relativa, 5
Separación, 374
Sin control en la película líquida y en la partícula de resina. No hay mezcla axial, 920
Sistema
bifásico, 331
en equilibrio mono o bifásico, 331
finito, 102
monofásico en equilibrio, 331
semiinfinito, 99, 106
Sistemas
de múltiple efecto, 122, 136
distintos del aire-agua con o sin calentamiento del gas, 821
gas-líquido, 22
gas-sólido, 29
líquido-líquido, 30
líquido-sólido, 23, 41
líquido-vapor: *H-y*, *h-x*, 40
vapor-líquido, 19
Snowdon y Turner, 899
Solamente dos de los tres componentes son parcialmente miscibles, 31
Soldano y Bayd, 902
Sólido
inerte *B* y disolvente *S*, totalmente insolubles, 685, 694
poroso de sección transversal constante, 81
Solo se transfiere el componente de la fase refinado a la fase extracto, 290
Streat y Kakel, 904
Sublimación, 15
Superficie
interfacial gas-líquido, 9
interfacial gas-sólido, 9
interfacial líquido-líquido, 9
interfacial líquido-sólido, 9
Suposiciones simplificativas, 915
Sustitución de la caldera por una corriente de vapor directo *C*, 253, 415

T

Tablas
de conversión de unidades, 955

de vapor de agua, 761
y datos, 983
Tanques
agitados ideales en serie, 860
Temperatura
de burbuja, 358
temperatura de rocío, destilación súbita, 351
de rocío, 360, 761, 762, 822
de saturación adiabática, 758, 761, 767
Temperaturas, 374
de burbuja, 536
de rocío, 536
Tensor
de tensiones, 69
viscoso, 69
Teorema
de la divergencia de Gauss-Ostrogadskii, 65
de Leibnitz, 65
del transporte, 64
Teoría de la nucleación homogénea, 851
Termómetro de bulbo húmedo, 751
Tetragonal, 844
Thiele-Geddes, 495, 500, 529, 537, 551
Thomas, 905
Tipo
de condensador, 480
de flujo controlante, 10
Tipos de evaporadores, 123
Transferencia
de materia, 988
en la disolución, 893
en la matriz de la resina, 900
entre fases. Contacto continuo, 159
por difusión, 79
mecanismos, 4
del vapor de agua a través del aire, 778
Transmisión
de calor, 122
a través de la fase líquida, 780
a través del aire, 779
Triangular rectangular, 737
Triclínico, 844
Turner y Snowdon, 895

U

Una etapa de equilibrio, 716
Underwood, 564, 568, 571, 594, 598
Unidad
de concentración, 299
③, 609
Unidades
básicas del Sistema Internacional, SI, 947
de desionización continua, 910
de lecho fijo, 908
de lecho fluidizado, 910
de lecho móvil, 910
de tanques agitados, 910
derivadas SI para otras magnitudes, 950
empleadas junto con las del SI, 949
Unifásicos
ligeros, 536
pesados, 536
Urano y *Col.*, 892
Utilizando
un diagrama de disolvente sobre base libre de disolvente y otro de distribución sobre base libre de disolvente, 297
un diagrama de disolvente, y otro de distribución sobre base libre de disolvente, 305
un diagrama triangular rectangular y un diagrama de distribución normal, 295, 300

V

Valencia, 894
Valor medio de la fuerza impulsora, 787
Valores de k para sistemas de hidrocarburos ligeros, 973
Van Deventer, 892
Vapor para la inyección directa, 426
Variable independiente adicional, 546
Variables
de construcción, 332
de diseño, 330, 332, 688
de la cascada, 342
fijas, 257, 342, 343, 345, 347, 349, 404, 419, 443, 447, 485, 489, 495, 512, 514, 521, 546, 688
libres, 257, 342, 343, 345, 347, 349, 404, 420, 443, 447, 485, 489, 495, 512, 514, 521, 546, 689
de estado, 330
extensivas, 330
independientes, 330
intensivas, 330
Varios sectores intermedios, 434
Vector
campo específico, 69
campo genérico, 69
Velocidad
de crecimiento de cristales, 855

de la corriente, 61
de reacción finita sobre la superficie del catalizador, 95, 109
de reacción instantánea, 93
de secado dada en forma analítica, 820 (secadores en contracorriente o en paralelo), 816
de secado dada en forma gráfica, 817, 821
de transmisión de calor a un secador isotermo, 821
másica de difusión, 61
media másica, 61
media molar, 61
media molecular, 61
molar de difusión, 61
molecular relativa, 61
Vermeulen, 903, 927
Vida media de la resina, 933
Viscosidades dinámicas y capacidades caloríficas de líquidos, 967
Volatilidad relativa, 438, 441
Volumen
de la columna, 783
específico de aire saturado, 756
específico de aire seco, 756
húmedo, 746, 759
saturado, 746

W

Wiegand, 293

Z

Zona
de conjunción, 375
inferior de agotamiento, 597
superior de enriquecimiento, 597

Operaciones de Separación en Ingeniería Química

Métodos de Cálculo

Matínez • Rus

Operaciones de Separación en Ingeniería Química aborda de forma detallada y práctica las operaciones de separación más importantes de la Ingeniería Química tanto en contacto continuo propiamente dicho, como en cascada de etapas de equilibrio.

La construcción de cada capítulo se encuentra fundamentada sobre bases físico-químicas, matemáticas y económicas, bajo cuyos enfoques habrá que resolver los distintos problemas que se pueden presentar.

Se estructura en siete partes, la primera de carácter introductoria, la segunda desarrolla la operación controlada por la transmisión del calor y las restantes las correspondientes controladas por la transferencia de materia y las controladas tanto por la transferencia de materia como por la transmisión de calor, simultáneamente, dedicándose un último capítulo al intercambio iónico.

PEARSON
Educación

www.pearsoneducacion.com

ISBN 84-205-4250-4

9 788420 542508